

ÉRTEKEZÉSEK
A TERMÉSZETTUDOMÁNYOK KÖRÉBŐL.

KIADJA A MAGYAR TUD. AKADÉMIA,
A III. OSZTÁLY RENDELETÉBŐL

SZERKESZTI

SZABÓ JÓZSEF

OSZTÁLYTITKÁR.

XXIII. KÖTET. 3. SZÁM. 1893.

M. ACADEMIA
KÖNYVTÁRA

STEREOCHEMIAI
TANULMÁNYOK.

FABINYI RUDOLF

L. TAGTÓL.

(Mint székfoglalót előadta a III. oszt. 1893. márczius 13-iki ülésén.)

Ára 60 kr.

BUDAPEST.

1894.

ÉRTEKEZÉSEK

A TERMÉSZETTUDOMÁNYOK KÖRÉBŐL.

Első kötet. 1867—1870. — Második kötet. 1870—1871. — Harmadik kötet. 1872. — Negyedik kötet. 1873. — Ötödik kötet. 1874. — Hatodik kötet. 1875. — Hetedik kötet. 1876. — Nyolcadik kötet. 1877. — Kilencedik kötet. 1878—1879. — Tizedik kötet. 1880.

Tizenegyedik kötet. 1881.

I. Az asszociált szemmozgások idegmechanismusról. 2 fametszettel. (Második közlemény. II. rész. Az idegrendszer egyes részeinek befolyásáról az önkénytelen asszociált szemmozgásokra.) *Dr. Hugyes Endrétől.* — II. A Frusca-gora aquitaniai flórája. 4 táblával *Dr. Staub Móricztól.* — III. A pingicula és utricularia sejtmagjaiban előforduló krystalloidookról. (Egy táblával.) *Klein Gyulától.* — IV. Vegyerélytani vizsgálatok. (II. értekezés.) *Dr. Than Károlytól.* — Egy tábla kórajzzal. — V. Újabb tanulmányok a kámforcsopart köréből. *Balló Mátyástól.* — VI. A homorodi vasas savanyuvíz-források chemiai elemzése. *Dr. Solymosi Lajostól.* — VII. A solymosi hideg savanyu ásványvíz chemiai elemzése. *Dr. Hankó Vilmostól.* — VIII. Önműködő higanylégsvivattyu. *Schuller Alajostól.* Egy rajzzal. — IX. Adatok a Mecsekhegység és dombvidéke jurakorbeli lerakódásainak ismeretéhez. (II. Palaeontologiai rész.) *Böckh Jánostól.* 10 tábla rajzzal. — X. A carladovica és a canna gnmimijáraitól. *Szabó Ferencztől.* Egy táblával. — XI. Budapest főváros ivóvízei egészségi szempontból s néhány ásványvíz elemzése. *Balló Mátyástól.* — XII. Emlékbeszéd William Stephen Atkinson külső tag felett. *Dr. Duka Tivadartól.* — XIII. Adatok a harántcsiku izmok szerkezete- és idegvégződéséhez. (Székfoglaló értekezés.) *Thanhoffer Lajostól.* Egy 4-es rétű tábla rajzzal. — XIV. A mohai (fehérmegyei) Ágnes forrás vegyelemzése. *Dr. Lengyel Bélától.* — XV. Egy újabb szerkezetű, vízszivattyuval kombinált higany-légsvivattyuról. *Dr. Lengyel Bélától.* Egy tábla rajzzal. — XVI. Az elzöldült szarkaláb mint morfológiai utmutató. *Borbás Vinczétől.* Egy tábla rajzzal. — XVII. A viznek képződési melegéről. *Schuller Alajostól.* — XVIII. Békésvármegye flórája. *Dr. Borbás Vinczétől.* — XIX. Rendhagyó kögombák. *Hazlinszky Frigyesztől.* Rajzokkal. — XX. Dolgozatok a k. m. tud. egyetem élettani intézetéből. Közl.: *Jendrassik Jenő.* (I. Adatok a szűrődés tanához. Regéczy Nagy Imre tr. tanársegédétől. II. A gyomor hámsajtjeiről Ballagi János tr. élettani gyakornoktól. III. A zsírfelszívódáshoz a gyomorban. Mátrai Gábor orvostanhallgatótól. IV. A zsírok átszívárgásáról, nevezetesen az epe befolyása alatt. Hutya Ferencz orvostanhallgatótól. Rajzokkal. — XXI. Emlékbeszéd Kenessey Albert felett. *Galgóczy Károlytól.* — XXII. A tudományok haladásának befolyása a selmeczvidéki bányamivelésre. *Péck Antaltól.* — XXIII. Vegyerélytani vizsgálatok. A calorimetrikus mérések adatainak összehasonlításáról. *Than Károlytól.* — XXIV. Közlemények a m. kir. egyetem vegytani laboratoriumából. Bemutatta *Than Károly.* (I. A borkősav száraz leparlási terményeiről. Liebermann Leótól. II. Adatok a Carbonylsulfid physikai sajátosságaihoz s tiszta Carbonylsulfid előállítása. 2-ik közlemény. Ilosvay Lajostól.) — XXV. Közlemények az állatorvosi tanintézet vegytani laboratoriumából. *Liebermann Leótól.* (I. A kénassav kimutatása a borban és más folyadékokban. II. Egy készülék könnyen olvadó fémek és öntvények olvadási pontjának meghatározására.) Egy rajzzal. — XXVI. A nydrogen hyperoxyd képződése égés közben. II. Válasz a víz képződési melegének ügyében. *Schuler Alajostól.*

Tizenkettedik kötet. 1882.

I. Baryt és Cerus't Felekesről Borsodmegyében. (Négy könyomatu táblával) *Schmidt Sándortól.* — Kristálytani és optikai vizsgálatok az aranyhegyi Amphibolon. (Egy képtáblával.) *Franzenau Ágosttól.* — III. Értekezések a myo-mechanika köréből. *Jendrassik Jenőtől.* — IV. Helyreigazító észrevételek *Thanhoffer Lajos* urnak »Adatok a harántcsiku izmok szerkezete és idegvégződéséhez« című s ékfoglaló értekezéséhez. *Jendrassik Jenőtől.* — V. A Vampyrella fejlődése és rendszertani állása. (Két táblával.) *Klein Gyulától.* — VI. Az Aquilegiák rendszere és földrajzi elterjedése. (Systema et area Aquilegiarum

ÉRTEKEZÉSEK

A TERMÉSZETTUDOMÁNYOK KÖRÉBŐL.

KIADJA A MAGYAR TUD. AKADEMIA.

A III. OSZTÁLY RENDELETÉBŐL

SZERKESZTI

SZABÓ JÓZSEF

OSZTÁLYTITKÁR.

M. ACADEMIA
KÖNYVTÁRA

STEREOCHEMIAI TANULMÁNYOK.

Fabinyi Rudolf I. tagtól.

(Mint székfoglalót előadta a III. oszt. 1893. márczius 13-iki ülésén.)

A babérkoszorúban, mely *Pasteur* nevét körülfogja, szerényen elrejtőzve kimagasló társai között, 1860 óta van egy levél, melyet a nagy közönség eddig alig vett észre, noha jelentősége, ha nem is olyan általános, mint társaié, de minden esetre elegendő nagy, hogy méltó helyet foglaljon a koszorúban. Rövid, velős szavakkal e levélre vannak írva, mintegy prognosis-szerűen, az organo-chemia fejlődése legújabb phasisának kezdő sorai. Az első lépés egy új téren, melyen az útegyengetés ma már szorgalmasan folyik, azon úté, a mely arra látszik hivatottnak, hogy a mechanika, a mathesis elveinek győzedelmes bevonulását tegye lehetővé a legbonyolódottabb chemiai tüneményekbe.

A discussiók megindulását az *atomok térbeli elhelyezéséről*, azt a fejlődési phasisát a chemiának, mely ma csaknem kizárólag a szénvegyületek terén halad előre, az ugynevezett *Stereochemiát*, *Pasteur* kezdeményezte. Egyes, sajátos jelenségei az isomériának szolgáltatnak erre okot. Észrevették, hogy bizonyos szénvegyületek, különben teljesen azonos összetétel és ugyanazonos chemiai tulajdonságok mellett, azzal a feltűnő sajátossággal bírnak, hogy az oldataikon keresztülhaladó polározott fényt útjából eltérítik és pedig oly módon, hogy a vegyületek egyike jobbra hajlítja

M. T. AK. ÉRT. A TERM. TUD. KÖR. 1893. XXIII. K. 3. SZ.

el ugyanannyi fokkal, a hány fokkal a másik azt balra téríti. A legelső példák egyikét a Borkősav kétfélesége adta.

Pasteur e tünemény okáról az 1860-ban »*Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels*«¹⁾ czímen megjelent munkájában oda nyilatkozik, hogy föl kell vennünk, hogy ezeknek a testeknek a molekuláiban, az atomok egymással meg nem egyező, nem symmetriás térbeli elrendezésben vannak.

»Les atomes de l'acide (tartrique) droit sont-ils groupés suivant les spires d'un hélice dextrorsum, ou placés aux sommets d'un tétraèdre irrégulier, ou disposés suivant tel ou tel assemblage dissymétrique déterminé? Nous ne saurions répondre à ces questions. Mais ce qui ne peut être l'objet d'un doute, c'est qu'il y a groupement des atomes suivant un ordre dissymétrique à image non-superposable. Ce qui n'est pas moins certain, c'est que les atomes de l'acide gauche réalisent précisément le groupement dissymétrique inverse de celui-ci.«

Hogy a polározott fény sikja eltérítésének okát az oldott állapotban levő anyagok egyes molekuláinak szerkezetében kell keresni, és nem mint a szilárd testek hasonló tulajdonságát, a kész molekulák kölcsönös elrendeződésében, arra *Pasteur* *Biot* észlelései jogosították, a ki már 1817-ben kimutatta volt azt, hogy a terpentinelaj gőzalakban is optikai aktivissággal bír, tehát azon halmazállapotban, a melyben a molekulák bizonyos határozott elrendezéséről szó sem lehet. 1864-ben *Gernez*, *Biot* kísérleteit ismételvén, ugyanazon eredményre jött, sőt a kámforral is kimutatta, hogy e test a gőzén keresztül menő polározott fényt szintén elhajlitja és pedig ugyanazon irányban és relative ugyanakkora mérvben, mint szilárd állapotában.

Pasteurnak ezen tüneményre vonatkozó felfogása azonban hosszú ideig elszigetelten magára maradt, még pedig leginkább azon oknál fogva, hogy a borkősavak optikai isomériájához hasonló eseteknek száma csak igen lassan gyarapodott, miglen a gyorsan sok százra növekedő új

¹⁾ Leçons professées en 1860. Paris, 1861. pag. 25.

szénvegyületeken észlelt kémiai isomériák, az időközben hatalmasan kifejlődő *chemiai struktúra* tanának elveivel megegyeztetethetők, e tan alapján megérthetők, sőt általa előreláthatók valának.

Stereochemiai nézetek föllállítására *Pasteur* után az első, most már maradandóbb hatású lökést *Wislicenus*-nak az isomér tejsavakról 1873-ban közzétett dolgozatai,¹⁾ adták a melyekben *Wislicenus* kimutatja, hogy a *paratejsavnak* ugyanazon struktúrával kell birnia, mint a közönséges, *erjedés által nyert tejsavnak*, és hogy ennek folytán e két vegyület isomériája a struktúra tanával ki nem magyarázható.

»Diese Thatfachen zwingen dazu, die Verschiedenheit isomerer Molecule von gleicher Structurformel, durch verschiedene Lagerung der Atome im Raume zu erklären.«

*Wislicenus*nak ezen nyilatkozata birta reá *van 't Hoff*ot, mint ezt *van 't Hoff* maga elmondja, hogy a fölvetett kérdéssel tüzetesen foglalkozzék, a minek eredménye lett az 1875-ben »*La chimie dans l'espace*« czímen megjelent értekezése,²⁾ melyben az *assymetriás szén-atom* fogalmát állapítja meg s kimutatja, hogy az akkortájt ismert, ugynevezett *physikai isomériát* feltüntető vegyületeket, melyeknek isomériáját a structur-elmélet megmagyarázni nem volt képes, a molekuláiknak alkatrészeit képező *asymmetriás szén atomok* jelenléte jellemzi. A hollandi chemikustól függetlenül s csaknem ugyanazon időben, egy francia chemikus is, *Le Bel* közlötté nézeteit a *physikai isoméria* okáról s *conclusiói* a *van 't Hoff*-éival a lényeges részekben teljesen megegyeznek.³⁾

Van 't Hoff, valamint *Le Bel* azon *plausibilis föltevésből* indulnak ki, hogy a szén-atom vegyi vonzását alkotó erő, mely, mint a tapasztalat mutatja, négyfelé és pedig egymással egyenlő értékű részekre oszthatik meg, hatásának irányaira nézve a térben *symmetriás elrendezéssel* bir. Hogy ezen föltevésnek eleget tegyünk, legegyszerűbb a szén-

¹⁾ Ann. der Chemie u. Pharm. 166. 3 és 167. 302.

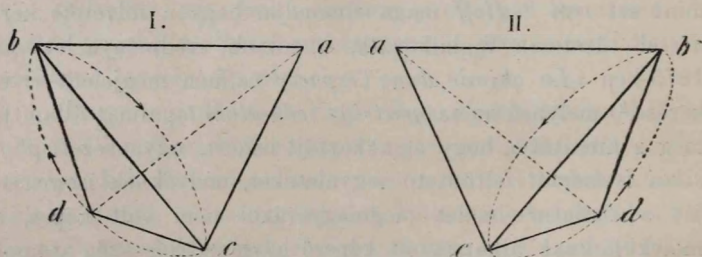
²⁾ *Van 't Hoff* első közleménye holland nyelven látott napvilágot egy 1874. szeptember havában kiadott értekezésben.

³⁾ *Le Bel* értekezése a Bullet. de la Société Chimique de Paris 1874. novemberi füzetében jelent meg.

atomot egy szabályos tetraéder középpontjában fekvőnek gondolnunk, s hogy a szén négy részre osztott vegyi vonzása a tetraéder négycsúcsa felé irányul. A csúcsokat az atommal összekötő egyenes vonalak képviselhetik a szén-atomnak a térben symmetriásan elhelyezett négy *vegyértékét*.

A szén-atom vegyértékei térbeli elrendezésének ezen fölveteléből azon következtetés folyik, hogy két, egymással stereo-isomér vegyület keletkezhetik, ha valamely szén-atom négy vegyértéke, négy, egymástól különböző atommal, vagy atom-csoporttal telítődik. A szén-atom, melynek négy vegyértéke ilyen módon van lekötve, a *van't Hoff—Le Bel asymmetriás szén-atomja*.

Két ilyen, egymással stereo-isomér molekulát tüntet föl az alábbi rajz, a melyből az egyszerűség kedvéért, a tetraéder középpontjába gondolandó *C* atom ki van hagyva:



Látható, hogy a két tetraéderben a telítő gyököknek bármelyikére vonatkozólag a többi három gyök térbeli elhelyezése más- és pedig megfordított sorrendű. Így p. az *a* gyökre nézve a *b*, *c*, *d* gyökök helyzete; mert a míg az I-ső rajzon *b*-től *c*-n át *d* felé haladva az óramutatók rendes menetének irányában teszszük meg az utat, addig, hogy ugyanazon sorrendben tehesük meg azt, a II-ik konfiguráció schémájában az óramutatóval ellentett irányban kell haladnunk.

Az ilyen asymmetriás molekulák erősen emlékeztetnek az asymmetriás kristályokra, közöttük tagadhatatlan analogia van. Az asymmetriás kristályok is két, *enantiomorph*-nak nevezett módosulatban lépnek föl, a melyeket

¹⁾ Grundriss der Stereochemie. A Hantzsch. 1893. p. 10.

azonos, de a két kristályon fordított sorrendben egymásra következő lapok zárnak be, úgy hogy az egyik kristály nem hasonmása a másiknak, hanem tükörképe. A két kristály semmiféle forgatással nem hozható olyan állásba, hogy az azonos lapok egymást fedjék. *Sohncke*¹⁾ geometriai konstrukcióval kimutatta, hogy az ilyen enantiomorph kristályokban a kristályelemek, a kristály főtengelyére vonatkoztatva, csavarszerű elhelyezésben vannak, és pedig az egyik alaknál balra, a másiknál pedig jobbfelé irányított csavarmentben. Geometriai szerkesztésben az asymmetriás molekula négy gyöke is, egy síkra vonatkoztatva az enantiomorph kristályokéhoz teljesen hasonló, jobbra és balra csavarodó elhelyezést mutat.

Az asymmetria olyan molekulákban, a melyekben a szén-atom vegyértékeit négy különböző gyök telíti, valóban teljes analógiát tüntet föl a kristályokon előforduló asymmetriával. Az asymmetriás kristályoknak nincsenek symmetriás síkjaik, az asymmetriás molekula sem bir ilyenekkel. Symmetriás síkok csak akkor léphetnek föl, ha a szén-atom vegyértékeit telítő gyökök között egyforma vannak. Ha mind a négy egyforma, akkor a szén-atom vonzóerejének is az egyes gyökök iránt egyforma nagyságúnak kell lennie, minek következtében a gyökök térbeli távolsága is a szén-atomtól, egymással egyenlő leend, s így a molekula térbeli configurációja meg fog felelni egy szabályos tetraëder alakjának, melynek középpontjában van a szén-atom; az ilyen tetraëdernek hat symmetriás síkja van. Ellenben ha a gyökök között különbözők vannak, akkor a vonzóerő is különböző nagyságu lévén, a gyököknek a szén-atomtól való távolsága sem lehet többé egyenlő, s a tetraëder elveszti szabályosságát. Így két egyforma és két különböző gyök már oly tetraëdert ad, a melynek csak egy symmetriás síkja van. Ha pedig mind a négy gyök különböző, akkor oly tetraëderes configurációnak kell előállnia, mely teljesen szabálytalan, a melynek egyetlen symmetriás síkja sincs, a molekula teljesen asymmetriás. És joggal illeti meg az ilyen

¹⁾ Zeitschrift f. Kryst. u. Mineralogie 13. p. 229.

molekulában levő szén-atomot is az asymmetriás elnevezés, mivel a szén-atomnak is ilyen állapotban ki kell lépnie a tetraéder középpontjából, asymmetriás helyzetbe, míg egyforma, vagy részleg egyforma gyökök esetén, asymmetriás síkban, illetve a symmetriás síkok metszetében kell feküdnie. Az asymmetriát fokozni fogja bizonyynyal, a különböző gyökök egymás iránti különböző nagyságu vonzása is, a mely kölcsönös távolságukra kell, hogy befolyást gyakoroljon. A gyököknek távolsága egymástól és a szén-atomtól, az atomoknak folytonos mozgása következtében, természetesen nem lehet állandó, elfogadhatjuk azonban azon föltevést, hogy e mozgás bizonyos szabályos oscillációkból áll, a melyeknél a kilengés nagysága a temperaturával változik, de a melynek minden temperaturán egy bizonyos közepes atom-távolság felel meg; vagy akár görbe vonalú pályákon is képzelhetjük az atomok mozgását végbemenőnek, a közepes atom-távolságoknak fölvétele akkor is jogosult marad.

Az asymmetriás kristályok nevezetes optikai tulajdonságát, hogy a polározott fényt síkjából eltérítik és pedig az egyik enantiomorph módosulatban ugyanannyival jobbra, a mekkorára a másik alak azt balfelé elhajlítja, a kristályelemeknek föntebb vázolt sajátyszerű, jobbra és balra tartó csavarmenettel összehasonlítható térbeli elhelyezésével magyarázzák. Erős támaszt nyer ezen felfogás azon tapasztalati tényben, hogy műtton is sikerül, hasonló elrendezéssel, az enantiomorph kristályokéval megegyező optikai hatást előidézni, így például csavarmenetszerűleg egymásra fektetett, különben hatás nélkül való csillámlemezekkel.

Ha az optikai aktivitást előidéző ok valóban ez, akkor nyilván az asymmetriás molekuláknak is vindikálnunk kell e tulajdonságot. Ezt a consequentiát vonta le *van 't Hoff* — *Le Bel* a szén vegyértékeinek térbeli elrendezéséről föllített axiómából.

Két enantiomorph alaknak kell képződnie, mihelyt valamely szénvegyületben egy szén-atom asymmetriássá válik, a melyek meg fognak egyezni chemiai és legtöbb physikai tulajdonságaikban, mivel ugyanazon nemű és számú atomok képezik ugyanazonos strukturájú molekuláikat, de a melyek

még sem lesznek ugyanazonos vegyületek, hanem az intramolekulás *asymmetria* folytán oly viszonyban egymással, mint a tárgy a tükörképével. Ez *enantiomorph* molekulák optikai aktivitással fognak bírni, az egyik vegyület molekulái jobbra hajlítván el a polározott fény síkját, a másikéi balra. Az optikai hatás ugyan ellentett, de nagyságára nézve egyenlő fokú kell, hogy legyen, a minnek folytán egy jobbra csavaró (+) molekula hatását megsemmisíti egy balra csavaró (—) molekula hatása, úgy, hogy ha egyforma számmal oldatnak föl az ellentett hatású molekulák, vízben vagy alkoholban, vagy bármely más ez értelemben hatástalan folyadékban, az oldaton keresztül bocsátott polározott fény rezgési síkja, eredeti változatlan irányával fog kilépni az oldatból.

Van 't Hoff—*Le Bel* elmélete az *asymmetriás* szén-atomról és molekuláról nem csak megállotta helyét, hanem a tudományos elméletek által egyáltalán elérhető legfényesebb sikereket is aratta. A *theoria* követelményeit, előrelátásait, kivételes eseteit a tapasztalat idáig mind igazolta, noha kezdetben számos nehézséggel és ellenmondással kellett megküzdnie, sőt heves és nem épen méltányos megtámadásoknak is volt kitéve s éles gúnnyal ostromozva olyanok, s közöttük kiváló tekintélyű szakférfiak által is, a kik *illuzorius stereochemiai* spekulációkba vonatni s azokban megtevesztetni féltették a rendkívül hirtelen serdülő s amúgy is még mindig ingó talajon álló, fiatal *organo-chemiai* tudományt. Aggodalmaikat meggyőzte az idő, — kiméletlen támadásaikat kimentí szeretetük az igazság, féltő gondoskodásuk a tudomány szigorú exakt szellemének megőrzése iránt.

Tizennyolcz évi tapasztalat a *stereochemia* ezen ágában kivétel nélkül bebizonyította, hogy minden vegyület, mely optikailag aktiv, legalább egy *asymmetriás szén-atom*-mal bír, s hogy egyetlen oly vegyület sem létezik, a mely *asymmetriás szén-atom* nélkül optikai aktivitást mutatna. Az optikai aktivitás megszűnik az *asymmetria* megszűnésével, azért mihelyt aktiv vegyületekben az *asymmetriás szén-atom*ot telítő négy gyök valamelyikét, olyan gyökkel cseréljük ki, a milyen már a szén-atommal kapcsolatban van, azonnal

megszűnik az optikai aktivitás. Kitűnt továbbá, hogy tényleg minden optikai aktiv vegyületnek egy ellentett optikai hatású módosulata van, s a behatóan vizsgált esetek túlnyomó számában sikerült is ezen isoméreket előállítani. Hogy nem mindig, azon nem lehet fönnakadni, ha azon nehézségekkel számot vetünk, a melyek az ilyen isomér tesztek elválasztásának útját állják. Ha mesterségesen készítünk asymmetriás molekulát, a dolog természete magával hozza azt, hogy az ellentett modifikációból egyenlő mennyiség keletkezik, mivel mind a két modifikciónak a képződésére teljesen egyformák a föltételek. Inaktív vegyületet kapunk tehát, illetve egy olyan elegyet, a mely egyenlő számú (jelöljük meg a jobbra csavarókat dexter (+) és a balra csavaró molekulákat sinister (—) szócskával) *dexter* és *sinister* molekulákból áll. Mind a két vegyület azonos, vagy legalább nagyon közel azonos chemiai és — az optikai hatástól eltekintve — physikai tulajdonságokkal bír, igen nehéz tehát olyan fogantyút találni, a mellyel a + és — molekulákat egymástól elkülönítsük. Ha ezen vegyületek — a mi igen kivételes — különösen kiváló kristályosodási erővel bírnak, akkor lehetségessé válik az enantiomorph alakok kiválogatása. Ez azonban igen ritka eset. Ha sával vagy bázissal van dolgunk, akkor megkísérthető a sóképzés belőlük valamely más aktiv bázissal, illetve sával, mivel az így nyert sók phys. tulajdonságaiban, nevezetesen oldékonyságukban, különbségek szoktak fellépni, a melyek fölhasználhatók az egyes sóknak fractiózott kristályosítás útján való elkülönítésére. Az egyszer különválasztott sókból aztán könnyű a keresett savat, illetve bázist, a só elbontásával előállítani. Így választotta külön például *Fischer Emil*¹⁾ az inaktív *Mannon-savból*, az aktiv *Strychnin* és *Morphin* bázisok segélyül vételével, az inaktív savat összetevő *d.* és *s. Mannon-savat*, a melyekből aztán reduktióval előállította a *d.* és *s. Mannoz*a cukrokat és ezekből a megfelelő alkoholokat, a *d.* és *s. Mannitot*. A kísérleti ügyesség és éleselműség egy kiváló esetét illusztrálja *Fischer*

¹⁾ E. Fischer: Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1890. XXIII. 379.

ezen eljárása. Tulajdonképeni célja az volt, hogy az inaktív *Mannitot* bontsa fel két, hatásos vegyületére. De ez közvetlenül nem sikerült. Fischer tehát oxydálja Salétromsavval a Mannitot és az inaktív czukrot, a *Mannózát* kapja; ezt sem sikerül kétfelé választania. Tovább oxydál: a *Mannózából* Brom-vízzel való oxydációval inaktív *Man-non-savat* képez, a mely végre lehetővé teszi a fentebb vázolt szétbontást s a két isomér, aktív savnak visszaalakítását az aktív *Mannóza-czukrokká* és ezeket az aktív *Mannitokká*, a melyeknek molekulás elegye képezi az inaktív *Mannitot*, tehát azon testet, a melynek felbontására eredetileg kiindult.

Hasonló eljárással, és pedig a *dexter Borkösav* segítségével lett felbontva nem rég a synthezissel nyert inaktív *Coniin*, *dexter* és *sinister* enantiomorph módosulatára. Így az inaktív *Szőllösav*, az *Almasav* Cinchonin segítségével, az inaktív *Tropa sav* Chininnel.

Ha azonban az inaktív test nem bír kifejezett sav, vagy bázis tulajdonsággal, akkor e módszer cserben hágy s nem marad egyéb hátra, mint azon eljáráshoz folyamodni, a melyet már *Pasteur* is nagy sikerrel alkalmazott. A mikroorganizmusok kiválasztó képességét vesszük igénybe. Megfelelő mikroorganizmusokat telepítünk a szétbontandó anyagba. Ismeretlen, vitális sajátságaik folytán rendszerint vagy legalább bizonyos előszeretettel csak az egyik modifikációt, a dextert vagy a sinistert ronsolják el, ebből táplálkozván, míg a másikat érintetlenül visszahagyják, vagy pedig áthasonításához csak akkor fognak, ha az első már teljesen elfogyott. Ezt a pillanatot meg lehet lesni, mert a tápanyag folyton növekedő optikai aktivitása akkor éri el culminációját, azontúl nem növekedhetik. E szervezetek segítségével tehát, sajnos, mindig meg kell fizetni az egyik modifikáció feláldozásával. Igénybe vételükre azonban mégis igen sokszor rászorulunk.

A mesterségesen előállított inaktív *A-Acroza* czukorból így sikerült *Fischernek*,¹⁾ a sörélesztő gombájának köz-

¹⁾ E. Fischer: Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1890. XXIII. 389.

remüködésével, a balra csavaró *Fructozát* (Anti-Lävulosa) előállítani, az inaktiv *Mannoza*-cukorból,¹⁾ hasonló módon a balra csavaró *Mannoza* cukrot. Az élesztő gomba mind a két esetben csak a jobbra csavaró modificatiót emésztette meg, tehát az inaktiv anyag azon részét, a melyhez múltjánál fogva hozzászokott volt. Érdekes *Fischer* azon észlése is, hogy az élesztő ízlése nem csak bizonyos aktiv modifikációk felé irányul, hanem különbséget tesz a különböző számú szén-atomot tartalmazó cukrok közt is. Így *Fischer* ²⁾ tapasztalatai szerint, a régi és ujabban mesterségesen előállított, s molekulájokban hat szén-atomot tartalmazó cukrok bizonyos aktiv modifikációin kívül, az élesztő gomba megemésztí a 9 szénatomos *Mannononoza*-cukrot is, valamint a három szén-atomos *Glycerozát*. Ellenben az 5., 7., 8. szén-atommal bíró *Pentoza*, *Heptoza* és *Octoza*-cukrokból egyféleséget sem; tehát a hármas szám és annak sokszorosai bírnak döntő befolyással az élesztő életében.

A penészgomba (*Penicillium glaucum*) különböző magatartást mutat az anyag minősége szerint, a melyre telepítve lesz. Így megemésztí a jobbra csavaró isoméreket az inaktiv Szőlősavból,³⁾ az inaktiv sekundär Amylalkohol,⁴⁾ a Propylenglycol ⁵⁾ és Glycerinsavból,⁶⁾ ellenben megfordítva a balra csavaró modificatiót az inaktiv Mandulasavból,⁷⁾ az inaktiv tejsavból és az inaktiv primär Amylalkoholból. Különböző alacsonyrendű szervezetekkel sikerülhet az inaktiv anyagban rejlő mindkét isomérenk az előállítása is. Így például az inaktiv Mandulasavból a *Saccharomyces ellipsoideus* csak a dexter-savat pusztítja el⁸⁾ a sinistert meghagy-

1) E. Fischer : Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1890. XXIII. 382.

2) E. Fischer : » » » » » 1890. XXIII. 2137.

3) Lewkowitsch : » » » » » 1883. XVI. 1572.

4) Le Bel : Compt. Rend. 89. 312.

5) Le Bel : » » 92. 532.

6) Lewkowitsch : Berichte. XVI. (1883) 2720.

7) Lewkowitsch : Berichte d. deutsch. chem. Ges. XV. (1882.)

8) Lewkowitsch : » XVI. (1883) 1571.

ván, míg a *Penicillium glaucum* ép megfordítva az utóbbit használja föl.

1890. végéig az aktív tejsavakból csak a dexter savat (a Wislicenus-féle *Para-* vagy *Aethliden-tejsavat*) ismertük, miután az inaktív, úgynevezett *erjedési tejsavnak* felbontása oly módon, hogy a sinister-sav maradjon meg, ismételt kísérletek daczára sem sikerült. E feladatot végre *Schardinger* oldotta meg,¹⁾ a ki egy kútvízvizsgálata alkalmával egy új hasadó gombát találván, azzal kísérletezett s azt észlelte, hogy szén-hydratokat erjedésbe hoz. A nádcukrot Tejsavvá erjesztette el, de az így előállított *Tejsav* nem a közönséges, inaktív erjedési Tejsav, hanem a polározott fényt *balra* térítő. Az új sav zinksója, a jobbra csavaró Paratejsav zinksójával együtt, a közönséges erjedési, inaktív Tejsav zinksójára jellemző 3 molekula kristályvízzel kristályosodik s oldata inaktív. Tehát ez a régi, függőben tartott kérdés is *van 't Hoff* elméletére kedvező megoldást nyert s az inaktív Tejsav, az inaktív Szőlő-, Mandula-, Mannon-sav stb. mellé sorakozik.

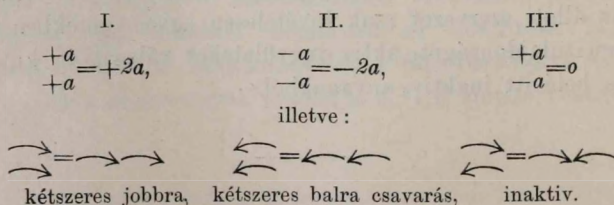
Ugy látszik különben,²⁾ hogy a soksejtű szervezetek közül is. azok, a melyekben főleg synthesises folyamatok mennek végbe, mint a növényekben, inaktív anyagokkal szemben az egysejtűek megválasztó képességét gyakorolhatják. A növényekben felhalmozott táp- és tartalékanyagok között sok tűnik ki optikai aktivitással, mint p. a cukrok és a keményítő, fehérnyeműek, terpének, alkaloidák sat. Ellenben az állati szervezet csak kivételesen egyes esetekben fejt ki ilyen tulajdonságot, aktív vegyületeket választván ki, bizonyos belévit inaktív anyagokból.

A míg egy asymmetriás szén-atom jelenléte valamely molekulában annak csak két enantiomorph módosulatót okozza, két asymmetriás szén-atom már három, illetve négy stereoisomér testet eredményezhet, a szerint, a mint az

¹⁾ Monatshefte d. Chemie 11. 545.

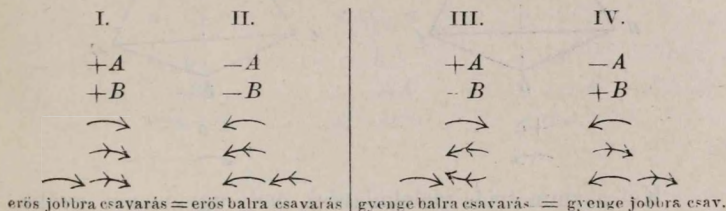
²⁾ A. Hantzsch: Grundr. d. Stereochemie p. 30.

egyik szén-atommal kapcsolatban levő gyökök egyformák a másik szén-atomhoz fűzöttekkel, vagy pedig különbözők. Az első esetben, a melyet $Cabc-Cabc$ schémával fejezhetünk ki, mind a két asymmetriás molekularésznek egyenlő nagyságú abszolút csavaróképeséssel kell bírnia, minek folytán, ha az asymmetriás elrendezés mind a két molekula részben egy és ugyanazon irányú, tehát projekcióban jobbra irányuló csavarmeneten fekvő valamennyi gyök, vagy pedig valamennyi balra, akkor az egyik molekularész által kifejtett optikai hatás, a másik molekularésznek egyértelmű hatása által megkétszerezedik, ellenben ha a két molekularész asymmetriája ellentett irányú, akkor az első molekularész által előidézett hatást, a másik molekularész meg kell, hogy semmisítse, *intramolekulás compensáció* következik be, s az ilyen molekula, noha két asymmetriás szén-atommal bír, mégis inaktív lesz, s aktív részekre föl nem bontható. Az inaktivitás ezen módja azonban lényegesen különbözik a közönséges inaktivitástól, a mely egész, de ellentett hatású aktív molekulák elegyében fönforog, s a mely elegy a két ellentett hatású alkatrészre fölbontható. A molekularészek jobbra csavarását $+a$ -val, a balra csavarást $-a$ -val jelölván meg, vagy pedig jobbra irányuló meghajlított nyíllal \curvearrowright az egyiket, balra irányulóval \curvearrowleft a másikat, e viszonyokat következőleg fejezhetjük ki:



Azon esetben, ha az egyik asymmetriás szén-atomhoz fűzött gyökök különböznek a másik szén-atomhoz kapcsolattól, a két asymmetriás molekularész abszolút optikai aktivitása nem lesz egyforma s a két molekularész által együtt

tesen gyakorolt hatás, egyenlő irányú asymmetria esetén, a két molekularész hatásának az összege által lesz adva, ellentett irányú asymmetria esetén pedig a molekularészek hatásának különbsége által. E szerint négy isomér vegyület lehetséges. A molekularészeket *A* és *B*-vel, vagy egyszerű és kettős \rightarrow $\rightarrow\rightarrow$ nyíllal jelölve, az alábbi schémákat kapjuk:



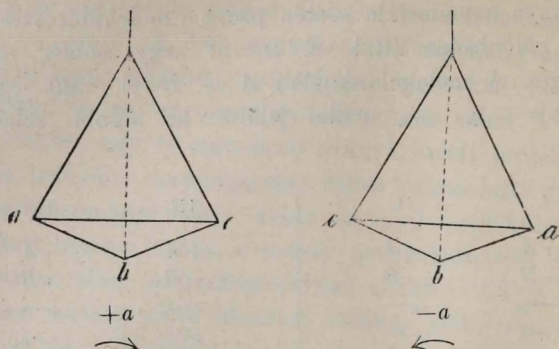
Hasonlóképp megkeresve a kettőnél több asymmetriás szén-atom által előidézett stereo-isomér vegyületek számát, azon eredményhez jövünk, hogy általában *n* asymmetriás szén-atom 2^n stereoisomér vegyület képződését teszi lehetővé, a melyek páronként együvé tartoznak, egyenlő nagyságú, de ellentett irányú optikai hatással. A 2^n kifejezés azonban csak arra az esetre vonatkozik, ha a szén-atomokat telítő gyökök egymástól különbözők, míg symmetriás struktúra esetén, azaz, ha az egyes asymmetriás molekularészek egyforma összetételűek, a lehetséges isomérek számát¹⁾ a következő formula adja:

$$2^{\frac{n}{2}} + \frac{2^n - 2^{\frac{n}{2}}}{2}$$

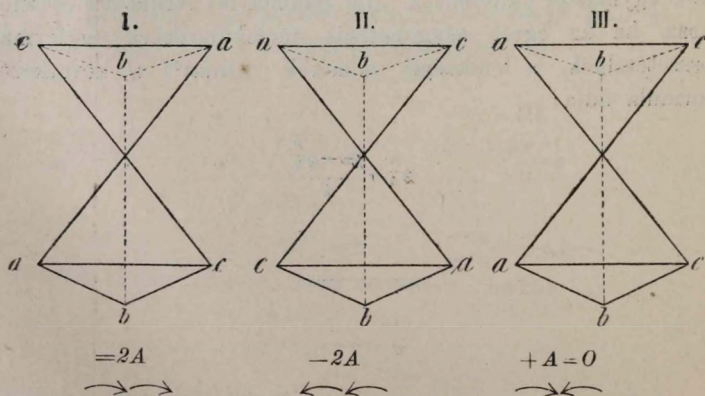
A mi ezen stereoisomér configurációknak rajzban való kifejezését illeti, az asymmetriás molekularész tetraéder alak-

¹⁾ A. Hantzsch: Grundr. d. Stereochemie. p. 22.

ját alapul vévén, a dexter és sinister configuratiót következőleg fejezhetjük ki:¹⁾



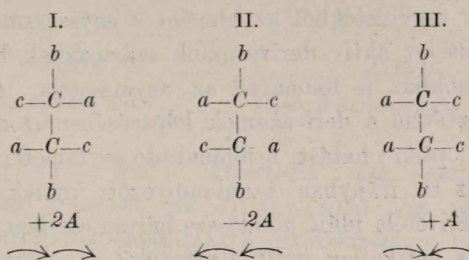
Két asymmetriás molekularész, mely ugyanazon gyököket tartalmazza s egymással egyesülve a 12. lapon foglaltak szerint három isomért képezhet, oly módon létesítheti ezeket, hogy az első $(+2A)$ vegyület képezésére két $+A$ egyesül egymással, a második $(-2A)$ vegyület két $-A$ complexus egyesüléséből jön létre, végre a harmadik $+A-A=0$ vegyület egy $+A$ csoportnak egy $-A$ csoporttal való egyesülése folytán. Az így előálló vegyületek configuratióját az alábbi rajzok mutatják:



Egyszerűbbé lehet azonban az isomér vegyületek kapcsolati viszonyait oly módon kifejezni, hogy *Fischer*

¹⁾ A. Hantzsch: Grundr. d. Stereochemie. p. 23.

E. szerint ¹⁾ a papír síkjára projiciáljuk a papír síkján kívül képzelendő gyököket. A fentebbi három isomér schémáját így a következőkép szerkeszthetjük meg:



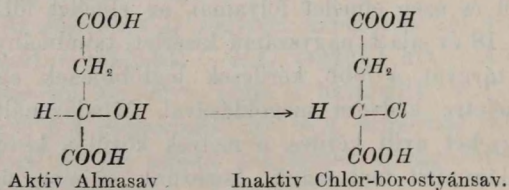
Van 't Hoff és Le Bel elmélete az asymmetriás szén-atomról és ezen elmélet folyamatai, az elmélet fölállítása óta lefolyt 18 év alatt, nagyszámú kísérleti tanulmánynak képeztek a tárgyát, a főbb kérdések legtöbbszörének egybehangzó, az elméletre kedvező megoldásával. Mindazonáltal maradt még egy-két nyílt kérdés, a melyek közül a következő épen nem alárendelt fontosságú. Ismerünk számos, asymmetriás szén-atomot magába foglaló vegyületet, a mely inaktív, a melynek inaktivitása azonban nem származhatik a molekulán belül történő compensatióból, mert sok idetartozó vegyület egyáltalában csak egy asymmetriás szén-atommal bír, a mi az ilyen intramolekulás compensatiót kizárja, — ezeket az inaktív vegyületeket dexter és sinister alakokra sem sikerült idáig felbontani, sőt minden arra mutat, hogy föl sem bonthatók, egyszerűen azért, mivel egyneműek. Az idetartozó vegyületek mindenike egy közös sajátsággal bír: az *asymmetriát okozó gyökök között halogének atomjai fordulnak elő*. Fölmerül e miatt az a kérdés, vajjon nem függ-e az optikai aktivitás az asymmetriában részt vevő gyökök természetétől is, a mely esetben elképzelhető lenne, hogy bizonyos configurációkban, az asymmetria dacára, még sem jöhet

¹⁾ E. Fischer: Berichte 24. 2684.

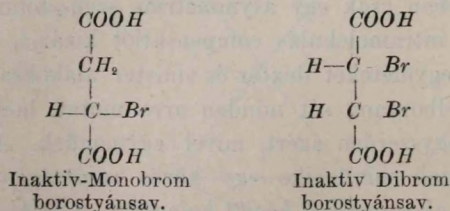
létre optikai hatás, még pedig a gyökök befolyásából eredő s az asymmetria által okozottal ellentett természetű, egymást lerontó hatás folytán, tehát szinte bizonyos intramolekulás compensáció miatt.

Aktiv vegyületekből az elmélet s egyszersmind a tapasztalat szerint aktiv derivatumok származnak, ha ezekben a derivatumokban is fönmarad az asymmetria. A halogén atomok részvétele a derivatumok képezésében azonban megszünteti az optikai hatást, a fönmaradó asymmetria dacára. Legalább az ez irányban tanulmányozott esetek túlnyomó számában. Kivételt idáig mindössze három esetben ismerünk.

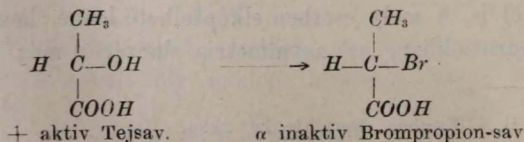
Igy az optikailag *aktiv Almasavból* az asymmetriában részt vevő *OH* gyököknek kicserélésével chlorral, *inaktiv Borostyán-savat* nyerünk (az alábbi és az ezután használt formulákban az asymmetriás *C* atom megkülönböztetés végett dült alakban van írva):



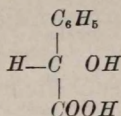
Pedig ez a reakció közönséges temperatúrán megy végbe. Ugyan ilyen eredménnyel végződik a brómozott és kétszer brómozott *Borostyán-sav* előállítása:



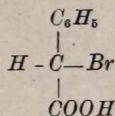
Az aktiv (+) *Tejsavból* az *OH* helyettesítésével Brommal, inaktiv α Brompropion-sav áll elő:



Az aktív *Mandulasavból* inaktív *Phenylbrom-ecetsav*:



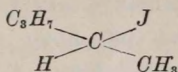
Mandulasav, aktív.



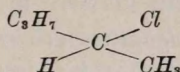
Phenylbrom-ecetsav, inaktív.

*Easterfield*¹⁾ hiába kísérlette meg ezen savnak Alkaloidákkal képezett, jól kristályosodó sóit az enantiomorph módosulatok előállítására értékesíteni.

Szabályos magatartást mutat csupán az aktív secundär Amylalkoholból nyerhető szintén aktív sec. *Amyljodid*²⁾ és az ennek megfelelő *Chlorid*, mely *Guye*³⁾ újabb észlelése szerint szintén bír, habár csak csekély optikai aktivitással.

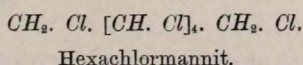
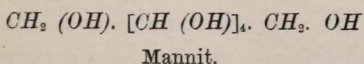


sec. Amyljodid aktív.



sec. Amylchlorid, gyengén aktív.

A második test az aktív *Mannit*, melyet *S. Mourgues*⁴⁾ *Hexa-chlormanittá* alakított át, az optikai hatás megmaradása mellett:



A harmadik szabályos eset a *Phenylbrom-tejsavnál* áll elő, a melyet az ifjabb *Erlenmeyernek*⁵⁾ sikerült — Cinchoninnal képezett sóinak fraktiózott kristályosítása által két, aktív módosulatra elbontani. E sav azonban két asymmetriás szén-atommal bír s Brom csak az egyikkel áll kapcsolatban, a másikkal *OH* gyök, úgy, hogy kérdéses, vajjon

¹⁾ Chem. News. 62. 258.

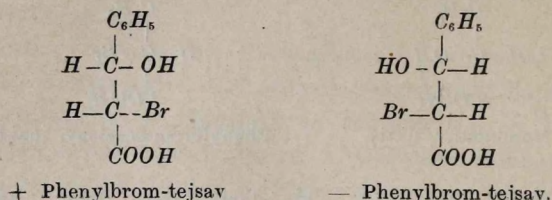
²⁾ Le Bel. Compt. Rend.

³⁾ Archives des sciences phys. et naturelles (3) 26. 227. Jahrb. d. Ch. 1891. I. 126.

⁴⁾ Compt Rend. 111. 112.

⁵⁾ Berichte d. deutsch. chem. Ges. 24. 2830.

az optikai hatás nem csupán az utóbbi asym. szénatom által föltételezett-e:

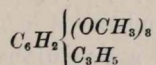


A szabályosan végbemenő átalakulásoknak a száma tehát oly csekély, szemben az anormális esetekkel, hogy nem csak kíváncsi, hanem szükségesnek is mutatkozik a fölvetett kérdést új, tüzetes tanulmány tárgyává tenni. *Jelen dolgozatomnak eredeti célja az volt, hogy e kérdés megvitatásához kísérleti adatokat szolgáltatasson.* A véletlen azonban más, az eredetitől lényegesen eltérő, de nem kevésbé érdekes irányba terelte, szintén a stereochemia terére, hanem annak egészen más, az asymmetriás szén-atom theoriájánál újabb részébe.

A kolozsvári egyetem vegytani intézetében már 1885-ben kezdtem volt meg az *Asaron* tanulmányozását. Az erd. muzeum-egyesület kertjében, melyben a vegytani intézet épült, jelentékeny mennyiségben nő az *Azarum europaeum*. Gyökerének átható, aromás szaga arra indított, hogy egy ízben megkísértem a szagos anyag előállítását. Vízgőzzel pároltam le gyökerét, a párlatban találtam az illatos olajat, de azonkívül egy hosszú, selymes tűkben kristályosodó fehér testet: az *Asaront*. Hogy ezt az anyagot már régóta ismerik, arról a szakirodalom áttekintése után tudomást nyertem, egyben azonban arról is, hogy molekulájának szerkezete még akkoráig nem volt földerítve. Miután módomban volt a Kolozsvárhoz közel fekvő gyalui és szász-lónai erdőségekben nagyobb mennyiségű gyökeret gyűjthetni, megkezdtem az érdekes anyag részletes vizsgálatát, a melyet később Dr. Gáspár János akkori assistensem

együtt folytattam. Eredményei a »*Vegytani Lapok*« 1886, 87—88-iki folyamában tétettek közzé.

Csak későbbben, midőn saját vizsgálataink már rávezettek volt bennünket az Asaron váza legfőbb vonásainak a fölismerésére, jutott tudomásunkra, hogy időközben, sőt részben minket is megelőzőleg, két más oldalról is megkezdtek az Asaron tanulmányozását, még pedig *Poleck*¹⁾ boroszlói tanár és két orosz chemikus, *Butlerow* és *Riza*.²⁾ Az általunk, a nevezett buvároktól függetlenül nyert eredmények, nevezetesen: a mi az Asaron oxidálásánál képződő Aldehydnek (*Trimethoxybenzaldehyd*) és savnak (*Trimethoxybenzoesav*), valamint a savból szén-dioxyd lehasításával nyerhető, cseppfolyó vegyületnek (*Trimethoxybenzol*) összetételét, és az ezen vegyületekben előforduló gyököknek minőségét illeti, teljesen megegyeztek *Butlerow* és *Riza* eredményeivel, míg *Poleck* a miénktől és a *Butlerow* és *Riza*-étől részben eltérő nézetnek adott kifejezést. Csak a molekula nagyságára nézve volt eltérés köztünk és az orosz kemikusok között, mely az ő javukra dőlt el, a midőn nekünk is lehetővé vált, az *Asaron* molekulasúlyának közvetlen meghatározása. A vizsgálatok végeredménye az volt, hogy az *Asaron*: *Trimethoxyallylbenzol*:



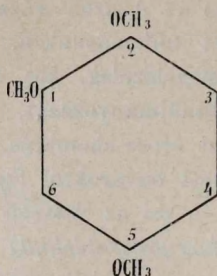
Hogy a helyettesítő gyökök a benzol-gyűrűnek mely pontjain léteznek, az még nyílt kérdést képezett. Ezen gyökök helyének meghatározását *W. Willnek* köszönjük.³⁾ Ő a *Phloroglucin* és isomérjei: az *Oxyhydrochinon* és *Pyrogallol trimethyl aethereinek* előállításával, összehasonlítván ezen aethereket az *Asaron* oxydálásával nyert *Trimethoxybenzoe-savból* előállítható *Trimethoxybenzollal*, azt találta, hogy ez utóbbi anyag az *Oxyhydro-*

¹⁾ Berichte d. deutsch. chem. Ges. XVII. 1159. és Chemisch-technischer Central-Anzeiger 1886. 53. sz. 779.

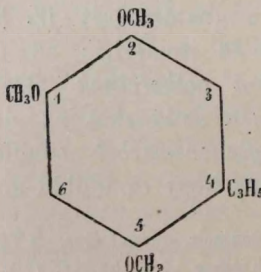
²⁾ Berichte d. deutsch. chem. Ges. XVII 1415, valamint Chemisches Centralblatt 1887. 49. sz. 1378.

³⁾ Berichte 21. (1888.) p. 614.

chinontrimethyl aetherrel ugyanazonos. A három Methoxyl helye ennek folytán a következő:



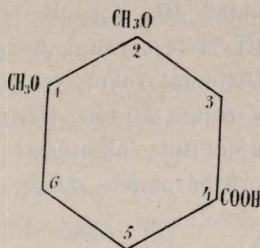
Hogy végül az Allyl gyök maga melyik helyet foglalja el, arra két körülményből lehet következtetést vonni. A növényekben nem kis számmal fordulnak elő az Asaronnal rokon Phenol-származékok, különösen Phenolmethyl aetherek, a melyeknek egy oldallánczát a C_3H_5 gyök képezi, ilyen p. o. a *Chavicol*, *Chavibetol*, *Anethol*, *Eugenol*, *Methyleugenol*, *Safrol*. Ezen vegyületek mindegyikében a C_3H_5 gyök az egyik OH , illetve OCH_3 -gyökkel *meta* (1 : 3), a másikkal pedig *para* (1 : 4) állásban van, úgy, hogy nagyon valószínűvé válik, hogy a hasonló körülmények között képződő Asaronban is a C_3H_5 gyök ugyan-ilyen helyet foglal el, minek a formulában csak egy módon tehetünk eleget, ha ugyanis az Allyl gyököt a 4-el jelölt szén-atomhoz fűzzük:



Asaron.

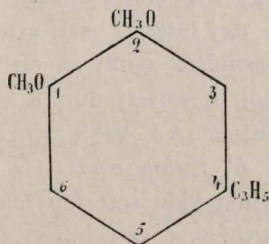
De magában az *Azarum europaeum* gyökerében is az Asaron kísérője egy illó olaj, a mely *Petersennek* 1888-ban

megjelent dolgozata szerint két fő-alkatrészt tartalmaz: *Pinént*, és egy *Dimethoxyallylbenzolt*. Ez utóbbi vegyület oxydáltatván *Veratrumsavat* ad, a melynek a structurája ismeretes:



Veratrum-sav.

Ebből a tényből az következik, hogy maga a *Dimethoxyallylbenzol* nem birhat más constitutióval az alábbiánál:

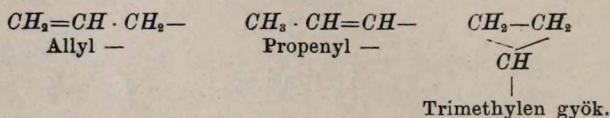


Dimethoxyallylbenzol.

Miután pedig ezen *Dimethoxyallylbenzol* a *Trimethoxyallylbenzol*, vagyis az *Asaron* társaságában jön elő a növényben, ennek életfolyamata alatt vele együtt képződik, szinte követelőleg lép föl az a föltevés, hogy az *Asaron*ban is az *Allyl* és két *Oxymethyl* ugyanolyan helyzetben van, mint a *Dimethoxyallylbenzol*ban. A harmadik *Oxymethyl* gyök helyét *Will* vizsgálatai kétséget kizáróan meghatározzák, minek folytán az *Asaron* constitutióját azon képlet kell, hogy kifejezze, a melyet már föntebb levezettünk.

Noha a felsorolt vizsgálatok alapján az *Asaron* structurája annyiban megvilágosítást nyert, hogy a *Methoxyl* és

Allyl gyökök kölcsönös helyzete — talán eléggé kielégítő módon — meg lett határozva, az Asaron constitutiójának kérdését még sem lehetett teljesen megfejtettnek tekinteni. Még pedig azért nem, mert az eddigi vizsgálatokban egyetlen bizonyító adat sem fordult elő, a melyből arra lehetne bizton következtetést vonni, hogy az Asaron C_3H_5 összetételű, s az Asaronnal rokon vegyületek Allyl lánczolata miatt, analogia útján szintén *Allyl*nek tekintett gyök, tényleg a neki tulajdonított alkotással bir-e — vagy nem. A C_3H_5 atom-csoport háromféle strukturával birhat:



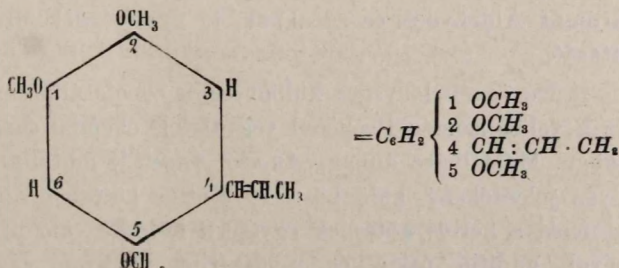
Mind a három gyök számos vegyületét ismerjük. A természetben előjövők között leggyakoribbak az Allyl-vegyek, Propenyl-vegyek is előfordulnak, míg a Trimethylen gyököt tartalmazók, úgy látszik, csak synthesissel állíthatók elő. A legtöbb valószínűség tehát az eleitől fogva adoptált allylgyök mellett szól. Kísérleti úton a kérdésnek eldöntését nehéz volt megközelíteni. Az 1889. év azonban meghozta erre is a módot. *J. F. Eykmannak* ¹⁾ a különböző gyököket tartalmazó vegyületekkel tett fénytani megfigyelései az Allyl és Propenyl gyököket tartalmazó s egyebekben különben egyenlő strukturájú vegyületekre nézve azt eredményezték, hogy e gyökök a dispersióban nagy különbségeket okoznak. Az Asaron oldallánczának megvizsgálására is kiterjesztvén vizsgálatát, azon eredményre jött, hogy e vegyület dispersió erejének kísérletileg meghatározott értékei, nem az Allyl, hanem a Propenyl gyöknek megfelelő s matematikai úton is levezethető értékekkel egyeznek meg. Az optikai methodus alkalmazásával elért eredmények helyességét *Eykmannak* nemsokára sikerült más úton is megerősíteni. Támaszkodva egy *von Gerichten* által még 1876-ban tett észlelésre, ²⁾ egy chemiai methodust állapít-

¹⁾ Berichte 22. (1889.) 3172.

²⁾ Von Gerichten. Berichte IX. 1477.

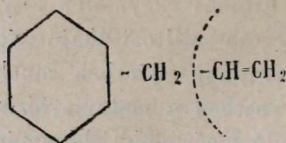
hatott meg,¹⁾ a melynek segélyével aromás vegyületek allyl oldalláncza, Propenyl alkatú lánczczá változtatható át. Ezen methodus nagy értékű s becsét nagy mérvben emeli még az a körülmény, hogy számos esetben a metamorfózis, a mint arról későbbben előterjesztendő kísérleteim folyamán én is meggyőződtem, csaknem quantitativ lefolyású. Az eljárás hozzá még igen egyszerű is, mindössze abban állván, hogy a metamorfozálendő vegyületet alkoholos kálihydráttal 12—36 óra hosszágig főzzük. *Eykman*nak a növények által termelt allyllánczú aromás vegyek közül mind azokat, a melyeket kísérletei körébe vont, sikerült metamorfozálnia. S midőn az eredeti Allyl vegyületeket a belőlük eredő Propenyl vegyületekkel egybehasonlította, a mellett, hogy constatálhatta, hogy kivétel nélkül megáll az, a mit már egyes tagokra vonatkozólag előbb megállapított volt, t. i. hogy az Allyl és Propenyl vegyületek által okozott dispersió nagyságára nézve lényegesen eltér egymástól — (a Propenyl vegyületeké jóval nagyobb az Allylvegyekénél s törési mutatójuk átlag 0.03-al nagyobb, mint az isomér Allylvegyületeké), — azt is constatálhatta, hogy a metamorfózisnak alávetett vegyületek sűrűsége is kivétel nélkül jelentékenyen emelkedik, a mivel összefügg a forráspont, illetve olvadási pont emelkedése is.

Eykman vizsgálatai után tehát az *Asaront*, *Trimethoxypropenylbenzolnak* kell tekintenünk:

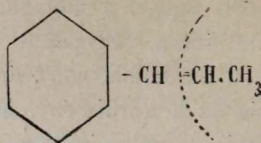


Különben az Allyl és a velük isomér Propenyl vegyületek chemiai magatartásában is lényeges különbség van. A két isomér láncz szerkezetéből:

¹⁾ J. F. Eykman. *Berichte* 23. (1890.) 855.



Aromás Allylvegyület.



Aromás Propenylvegyület.

önként következik, hogy a Propenyl vegyületek könnyebben oxydálhatók a megfelelő normális Aldehydekké, illetve savakká, mint az isomér Allyl-vegyületek, mert a kettős kötés, mely a szén-atomokat tudvalevőleg lazábban fűzi egymáshoz az egyszerű kötésnél s könnyebben megszakítható ez utóbbinál, a Propenyl láncnak azon szén-atomján fordul elő, mely az aromás gyűrűvel áll közvetlen kapcsolatban, míg az Allyl-láncban a gyűrűtől távolabb álló, s vele nem közvetlen összefüggő szén-atomon. A Propenyl-lánczú vegyület oxydálásakor e miatt a szabályos aromás Aldehydnek kell előállnia, míg az Allyl-lánczu vegyületekből ez nem oly könnyen képezhető, az oxydatió itt első sorban a két szélső szén-atomra szorítkozván. A strukturából folyó ezen előre látás a tapasztalattal fényesen megegyezik. És ép ebben a körülményben áll *Eykman* módszerének nagy gyakorlati értéke, mert lehetővé teszi, a természetben előforduló aromás Allyl vegyeknek az isomér Propenyl vegyekké való átalakításával s ez utóbbiaknak oxidálásával, a szabályos aromás Aldehydekek és savaknak, jó nyereséggel járó előállítását.

De egyéb lényeges különbség is constatálható az Allyl és a velük isomér Propenyl vegyületek chemiai magatartásában. Másfél éve annak, *Angelo Angeli*¹⁾ mutatott rá egy ilyen jelentékeny különbözésre. Kettős kötésben álló szén-atomok, a kettős kötésnek egyszerű kötésbe való átváltozásával, additio útján és rendszerint könnyen egyesülnek halogének két atomjával, vagy két más minőségű, egy vegyértékű gyökkel. Ily módon, egyesül többek közt *Tön-*

¹⁾ Berichte 24. (1891.) 3994.

nies¹⁾ szerint az *Anethol*, *Styrol*, *Phenylbutylen*, *Tolylbutylen* és *Furfurbutylen*, Wallach²⁾ szerint a *Terpinen* is Salétromos-savval, fehér színű, kristályos Nitrosonitrosit vegyületekké. Tekintettel a kettős kötésű szén-atomok ezen magatartására, a két isomér Allyl és Propenyl vegyület sorozat oldallánczaiban egyaránt előforduló kettős kapcsolatú szén-atomok analog magaviseletére lehetne következtetni. Angeli e kérdés megvizsgálását tűzte volt ki céljául. Megvizsgálta Salétromossavval való egyesülési képességekre az *Eugenolt*, a *Methyleugenolt*, a *Safrolt* és az *Apiolt* oly módon, hogy e vegyületek eczetsavas oldatára Salétromos-savasztrium porával vagy töm. vizes oldatával hatott. Egyike sem vette föl a Salétromossav alkatrészeit. Ezek a vegyületek valamennyien Allyl oldallánczczal bírók. Ekkor ismételte ez eljárást a velük isomér Propenyllánczu testekkel s azt találta, hogy ezeknek mindegyike reagál; két vegyület keletkezik mindig, egy fehér és egy sárgás színű kristályos Nitrosonitrosit, a melyek közel rokonok egymással, az egyikben egy molekula víz elemeivel lévén csak több, mint a másikban. Megvizsgálta az *Asaron* magatartását is a Salétromossav irányában és szintén kristályos testeket látott képződni, anyag hiányában azonban ezt a vizsgálatot nem folytathatta.

Tönnies³⁾ különben már 1879-ben állított volt elő szintén e kategóriába tartozó vegyületeket, egy más, eredetileg Bunge által először alkalmazott, részletesen azonban később Tilden⁴⁾ által tanulmányozott eljárással. A *NOCl* vegyület gőzét vezette az Amylen eczetsavas oldatába s kristályos Nitrozochloridamylent kapott, az Amylen kettős kötésű szén-atomjaihoz léptek az $-N=O$ és $Cl-$ egyvegyértékű gyökök. Ugyancsak az akkortájt az oldallánczának minőségére nézve még ismeretlen *Anetholt* is alávetette e reakciónak s fehér, kristályos Nitrozochloridját előállít-

¹⁾ Berichte XI. 1511, XIII. 1845, XVII. 850 és XX. 2982.

²⁾ Annalen 241. 315.

³⁾ Berichte XII. (1879.) 169.

⁴⁾ Jahresberichte 1874, 214; 1875, 390; 1877, 427; 1878, 979; 1879, 396.

totta. Az *Anethol para-Methoxypropenylbenzol*. Tehát e reactionnak a Salétromossav behatásával analog lefolyása van.

O. Wallach ¹⁾ használta föl az utóbbi években ezt a Nitrosylchlorid reactiót kitűnő sikerrel a Terpének tanulmányozása alkalmával, s lényegesen egyszerűsítette is a Nitrosochlorid vegyek előállítására szolgáló eljárást. Ő a Terpén s Amylnitrit hidegen tartott elegyében conc. Sósavat tölt, azzal összerázza s azután kevés Alkoholt, többnyire azonban jeges Ecetsavat ad hozzá, mire a képezett Nitrosochlorid kivétel nélkül fehér, kristályos alakkal kicsapódik. A Nitroso-gyök ezekben a vegyekben könnyen redukálható Amid gyökké; ép oly egyszerű a Chlor kicserélése Amid, Hydroxyl vagy egyéb gyökökkel, a mi által a Terpének nagyszámú érdekes derivatumaéhoz lehet eljutni.

Ugyancsak ezt az eljárást vettem én is igénybe stereochemiai vizsgálataim keresztülvitelénél s felhasználtam későbbben egy, ezen vizsgálatok végrehajtása alkalmával fölmerült új kérdés eldöntésére is, a melyről azonban, az eszme lánczolat continuitása érdekében, értekezésemnek egy más helyén fogok megemlékezni. Az akkor elért eredmények azonban az Allyl és Propenyllánczok eltérő chemiai magatartásának egynémely új adatait is tartalmazván, célirányosnak látom ezekről már e helyen említést tenni.

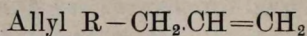
Megkísértettem ugyanis az Allyllánczot tartalmazó *Eugenolt*, *Aethyleugenolt*, *Safrolt* és *Apiolt*, Sósav és Amylnitrit hatásának kitéve, megfelelő Nitrosochloridjává átalakítani, ez azonban, a mint különben várható is volt, egy esetben sem sikerült. Ezután átalakítottam ezen anyagokat, *Eykman* eljárása szerint, a Propenyllánczot tartalmazó isomérjeikbe. Midőn ez utóbbiakat vettem alá a Nitrosylchlorid reactionnak, valamennyi igen könnyen egyesült a Nitroso és Chlorgyökkel s nagy mennyiségben adta a jól kristályosodó, fehér színű Nitrosochloridot, így az *Anethol* is, (melynek ezen származékáról már a 28-ik lapon volt szó), kivéve az *iso-Eugenolt*, mely elgyantásodott. Valószínűen szabad Phenolhydroxylje miatt, míg a többi vegyü-

¹⁾ Annalen 245. 241. s a következő kötetekben.

let illet nem tartalmaz. A mint későbbben kitűnt, anyyiban kivételt képez azonban az *iso-Apiol* is, a mennyiben a Nitrosylchlorid reactionban ugyan átalakúl, de nem a szabályos Nitrosochloriddá, hanem miként az *Asaron* is, melyről azonnal szó lesz, egy egészen más összetételű, értekezésémnek egy későbbi helyén leírandó vegyületté.

Az új Nitrosochloridoknak és derivatjaiknak leírását egy más alkalomra halasztván, a munkába vett Allyl és Propenyl vegyületek és a Nitrosylchlorid reaction által nyert termények egyes constansainak felsorolására szorítkozom az alábbi összeállításban :

I s o -



vegyületek

| Név, formula és molekulasúly | Struktúra | Halmaz állapot | | Sűrűség | Nitroschlorid |
|--|---|-----------------|----------------|----------------|--|
| | | folyadék Fp. | szilárd Op. | | |
| Methyl-Chavicol. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ 148 | $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} 1 \text{ OCH}_3 \\ 4 \text{ CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$ | 226° | — | 0.979 11.5° | Methyl-Chavicol nem állván rendelkezősemre, nem vizsgálhattam meg. |
| Eugenol. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ 164. | $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} 1 \text{ OH} \\ 2 \text{ OCH}_3 \\ 4 \text{ CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$ | 247.5° | — | 1.072 14.5° | — |
| Aethyl-Eugenol. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 192. | $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} 1 \text{ OC}_2\text{H}_5 \\ 2 \text{ OCH}_3 \\ 4 \text{ CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$ | 254° | — | 1.021 9.5° | — |
| Safrol. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ 162. | $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} 1 \text{ O} \\ 2 \text{ O} > \text{CH}_2 \\ 4 \text{ CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$ | 230° | — | 1.110 12° | — |
| Az Asaron ismeretlen isomérje: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ 208. | $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{cases} 1 \text{ OCH}_3 \\ 2 \text{ OCH}_3 \\ 4 \text{ CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ 5 \text{ OCH}_3 \end{cases}$ | ? | ? | ? | ? |
| Apiól. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 222. | $\text{C}_6\text{H} \begin{cases} \text{O} \\ \text{O} > \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$ | — | 29.5° | 1.176 14° | — |

m é r

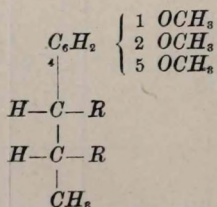
Propenyl $R-CH=CH.CH_3$

vegyületek

| Név, formula és molekulasúly | Struktúra | Halmaz állapot, | | Sűrűség | Nitrosochlorid. |
|---|---|------------------|----------------|--------------|--|
| | | olvadásp. Fp. | szilárd Op. | | |
| Methyliso-Chavicol vagy Anethol. $C_{10}H_{12}O$ 148. | $C_6H_4 \begin{cases} 1 OCH_3 \\ 4 CH=CH.CH_3 \end{cases}$ | (232°) | 21° | 0.997 12° | normális, fehér, kris- tályos. Op. 106.8° |
| Iso-Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$ 164. | $C_6H_3 \begin{cases} 1 OH \\ 2 OCH_3 \\ 4 CH=CH.CH_3 \end{cases}$ | 252.5° | — | 1.090 18° | van reakció, de az anyag elgyantásodik. |
| Aethyl-iso-Eugenol $C_{12}H_{16}O_2$ 192. | $C_6H_3 \begin{cases} 1 OC_2H_5 \\ 2 OCH_3 \\ 4 CH=CH.CH_3 \end{cases}$ | — | 62.2° | 1.044 11° | normális, fehér, kris- tályos. Op. 106.4° |
| Iso-Safrol $C_{10}H_{10}O_2$ 162. | $C_6H_3 \begin{cases} 1 O > CH_2 \\ 2 O > CH_2 \\ 4 CH=CH.CH_3 \end{cases}$ | 244° | — | 1.125 12° | normális, fehér, kris- tályos. Op. 125.8° |
| Asaron. $C_{10}H_{16}O_3$ 208. | $C_6H_2 \begin{cases} 1 OCH_3 \\ 2 OCH_3 \\ 4 CH=CH.CH_3 \\ 5 OCH_3 \end{cases}$ | — | 61° | 1.091 11° | a reakció anormális le- folyású, ara- nyos bronz- zöld színű kristályostest keletkezik. Op. 159.4 |
| Iso-Apiol $C_{12}H_{12}O_4$ 222. | $C_6H \begin{cases} O > CH_2 \\ O > CH_2 \\ CH=CH.CH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$ | — | 50.8° | 1.200 11° | Anormális le- folyás. Piros fém- fényű, kris- tályos test. Op. 235° (elszenes.) |

A Nitrosochloridok előállítására *Wallach* eljárását némileg módosítanom kellett, mivel eczetsavas oldatban alig lehetett kielégítő eredményt kapni. Az Asaron és Apiol mellett épséggel nem. Ha oldószerül lehetőleg vízmentes Alkoholt használunk, biztos eredményre számíthatunk. Föltétlenül szükséges azonban, jó nyereség szempontjából, főleg egyes származékok előállítására, az Amylnitrittel elegyített oldatot gondosan hűteni (jég és só), hasonlóképen a szintén egyannyirész Alkohollal hígított, legconcentráltabb Sósavat is, s ez utóbbit apródonként, cseppekben folyasztani az elegybe s azt mozgásban tartani. E célra, ha nagyobb quantumokkal dolgozunk, igen jól lehet hasznát venni egy önműködő, kavará, vagy mozgató készüléknek, melylyel sok időt kimélhetünk meg.

Visszatérve vizsgálatom eredeti céljára, mely abban állott, hogy a halogének befolyását az asymmetriás szén-atom optikai aktivitására tanulmányozzam, első sorban egy olyan anyagot kellett keresnem, a mely strukturájánál fogva alkalmas legyen, halogénezett asymmetriás szén-atomok képezésére. Ilyen anyagúl kínálkozott mindennek előtt az *Asaron*. A Propenyllánczok chemiai természetéről előbb elmondottak valószínűséget kölcsönöztek azon föltevésnek, hogy sikerülni fog e lánczba halogéneket telepíteni, mi által két asymmetriás szén-atommal ellátott molekulának kell előállania:



E vegyület, miután a két asymmetriás szén-atomot telítő gyökök nem mind ugyanazonosak, négy, strukturájára nézve ugyan megegyező, de stereoisomér modificatióban

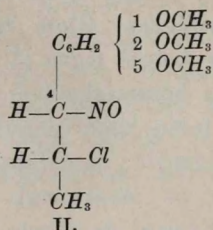
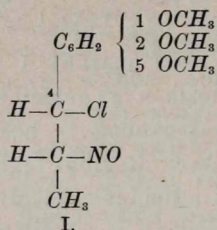
léphet föl, a melyek páronként együvé tartoznak, egyenlő, de ellentett irányú optikai aktivitással. A fölvetett kérdés tehát e vegyülettel, föltéve, hogy az optikai isomérek elválasztása keresztülvihető, megvizsgálható.

Az Asaronra annyival is inkább irányult első sorban figyelmem, mivel ezen érdekes anyag — több év óta sok mázsa számra gyűjtven hozzá a gyökeret — elegendő mennyiségben állott rendelkezésemre, míg különben igen magas áránál fogva (1 kgrja 800—1200 márka) a nehezebben hozzáférhető anyagokhoz tartozik s így remélhettem, hogy talán háborítlanul fogom, előreláthatólag is hosszabb időt igénylő vizsgálataimat végrehajtani. Régibb foglalkozásom az Asaronnal, számos derivatumának előállítása. sajátágaival és a vele való bánásmóddal is némileg már megismertetett volt. Némileg csak, mert már első lépéseimnél a halogénezett molekula előállítására, rendkívüli akadályokba ütköztem. Akármint is változtattam kísérleteim körülményeit, a remélt dichlor, dibrom és dijód Asaron kisiklott kezeim alól, különben szép külsejű, erősen fénytörő, de céljaimra hasznavehetlen gyantába temetkezve. El kellett szándékomtól állnom. Kerestem más módot. *Wallach* sűrűen megjelenő munkái, azok a gyönyörű eredmények a Nitrosylchlorid reakcióval, tettek figyelmessé e folyamatra.

Megkísértettem ekkor az Asaronnitrochlorid előállítását. Ez azonban *Wallach* módja szerint sehogy se ment. Hiábavaló sok időtöltés és anyagelvesztés után végre rátaláltam a zár nyitjára. Abs. Alkoholos oldattal kellett dolgoznom, a megtörtént elegyítés után néhány óráig állni hagynom a folyadékot s azután sok vízmentes Aetherrel elegyítettem azt. Aranyosfényű, zöldes bronzsínű irizáló kristályokkal lepődtek be az edény falai. A Nitrozochlorid megvolt! Számos megfigyelés után, az eleintén igen rosszul fizető eljárást sikerült annyira tökéletesítenem, hogy a munkába vett Asaron 40, sőt 45^o/_o-át alakíthattam át ezen vegyületté.

A különböző minőségű *NO* és *Cl* gyökök belépése által az Asaronba kitűzött feladatom megoldása nehezebbé

vált annál, a melylyel szemben állottam volna akkor, ha csupán egy minőségű halogénnel készült derivatummal lett volna dolgom. Mert a stereo isomérekén kívül, most esetleg struktur isomérekkel is kellett számolnom. A belépő gyökök ugyanis kétféle módon egyesülhetnek az Asaronnal, mint az alábbi schémákból kitűnik:



E két vegyület egymással struktur isomér s miután mindegyike külön-külön, négy-négy optikai isomérben létképes, két különböző sorhoz tartozó, összesen nyolcz stereo-isomér vegyületre kellett tekintettel lennem. Feladatomban azonban egyszerűbbé vált, mint azt sejtettem. Kitűnt ugyanis, hogy a Nitrosylchlorid reakció egészen másképen folyt le az Asaronnal, mint a mikép azt föltételeztem s a miként az a vele rokon anyagokkal, a melyekről az imént megemlékeztem volt, végbemegy. Az ezeknek megfelelő szabályos Nitrozochlorid, az Asaronnál nem áll elő. Ezen tényre következőkép lettem figyelmes:

Az új vegyület vízzel szemben nagy érzékenységet mutatott; összedörzsöltetvén vízzel, összes chlórját Sósav alakjában elveszté s agyag-sárga színt nyert. Ez a chlórjától megfosztott anyag forró vízben feloldódik s vizes oldatából könnyen kikristályosodik, széles, prismás alakú, gyöngyház fényű, gyengén zöldes-fehér színű nagy lemezekben. Az új vegyületből e reakcióban kivált chlór mennyisége $1/10$ -ed normál Alkalival, indikátorul Phenolphthaleint véve, pontosan meghatározható. Már magában a nyert anyagban több Chlór-t találtam, mint a mennyi a szabályos Nitrozochlorid 273.4-et tévő molekulasúlyára számítható. Kellő megtisztítása után, a mi Aetherrel való kimosással

történt, a melyben nem oldódik, míg a képződésében résztvevő egyéb anyagok könnyen oldhatók, azután pedig többszörös átkristályosítása után jeges Eczetsavból chlortartalma állandóvá vált és a legmagasabb értéket érte el. 159.4 C°-on találtam olvadási pontját.

De egyéb alkatrészeinek mennyisége is anomáliát mutatott, s az analizisek adataiból, részint pedig az új test chemiai magatartása folytán arra a következtetésre jutottam, hogy a vázolt folyamatban nem a szabályos Nitrozochlorid, hanem az *Asaryl-aldoxim*¹⁾ sósavas sója keletkezett.

Az analizisek eredményei.

a) Szén és Hydrogén.

| | | | | |
|------------------------------|--------|-----|-----|------------|
| Elégetett anyag | 0.2319 | ... | ... | 0.2383 gr. |
| Nyert CO ₂ | 0.4085 | ... | ... | 0.4241 » |
| » H ₂ O | 0.1180 | ... | ... | 0.1225 » |
| <hr/> | | | | |
| Szén | 48.04% | ... | ... | 43.54% |
| Hydrogén | 5.65 » | ... | ... | 5.71 » |

b) A chlór meghatározása.

1. *K Na CO₃* és *KNO₃*-mal való összeolvasztás útján: 0.4186 gr. anyagból nyerve lőn 0.2458 gr. Chlorezüst ... 14.49% Cl.

2. A vízzel elbontott anyag titrálásakor $\frac{1}{10}$ norm. *NaOH*-tal:

0.2969 gr. anyagra föl lett használva 12.10 köbc. $\frac{1}{10}$ norm. *NaOH* 14.42% Cl.

c) A Nitrogén mennyiségének meghatározása.

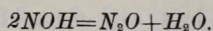
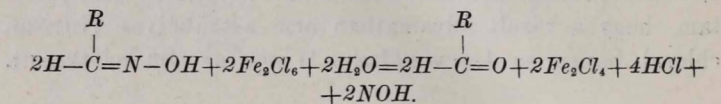
Ezen alkatrész mennyiségének meghatározása az Aldoximekben, Ketoximekben és származékaikban egy általam megállapított új eljárás szerint történhetik.²⁾ Az eljárás lényege abban áll, hogy az Aldoxim, Sósavval gyengén savított vizes oldatban, ismert töménységű conc. Vaschlorid oldattal

¹⁾ *Asaryl*-nak nevezem a C_6H_2 $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ } OCH_3 \\ 2 \text{ } OCH_3 \\ 5 \text{ } OCH_3 \\ 4 \text{ } CH= \end{array} \right.$ összetételű, két vegyértékű gyököt.

²⁾ Erdélyi Múzeumegylet. Orvos-természettud. Ért. 1893. III. f.

M. T. AKAD. ÉRTEK. A TERM. TUD. KÖR. 1893. XXIII. K. 3. SZ.

lesz Aldehyddé oxydálva, Nitrogénje mint N_2O szabadul föl. Ez utóbbinak a mennyiségéből, vagy még czélszerűbben a Vas-chlorid változatlanul fölmaradt részletének jodometrikus úton való meghatározásával kiszámítható az elemzés alá vont anyag Nitrogén tartalma. A vegyi folyamat a Vaschlorid és Aldoxim között quantitativ s a következő egyenletek szerint megyen végbe:



| A nitrogén mennyiségének meghatározásához lemértem | ... | ... | I. | II. |
|--|-----|-----|-------------|----------------|
| ... | ... | ... | 0.3000 gr. | 0.3000 gr.-ot. |
| A lemért anyag oxydálásához fölhasználtam Vaschloridot | ... | ... | 0.3780 gr. | 0.3844 gr.-ot. |
| alált Nitrogén | ... | ... | 0.01623 gr. | 0.01659 gr. |
| nitrogén százalék | ... | ... | 5.41 | 5.53. |

d) Az Oxymethylcsoportok számának meghatározása.

E meghatározás Zeisel kiváló methodusával történt:

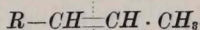
| | | | |
|-------------------|-----|-----|------------|
| Fölhasznált anyag | ... | ... | 0.2682 gr. |
| Nyert Jódezüst | ... | ... | 0.7650 » |

$OCH_3\%$... 37.74 gr.

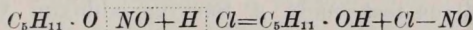
Számítva.
 $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_3 \\ CH \cdot NOH \cdot HCl \end{array} \right.$
 Molekulasúly: 247.4
 képletre.

| | I. | II. | |
|-----------|--------|--------|--------|
| Szén | 48.04 | 48.54 | 48.50 |
| Hydrogén | 5.65 | 5.71 | 5.66 |
| Nitrogén | 5.53 | 5.41 | 5.66 |
| Chlor | 14.42 | 14.49 | 14.31 |
| Oxygén | 26.36 | 25.85 | 25.87 |
| | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| $OCH_3\%$ | 37.74 | | 37.59. |

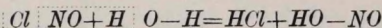
Tehát a Propenyllánczból kellett, hogy lehasadjon szén és Hydrogén. A számítás azt eredményezi, hogy két szén-atomnak kellett kilépnie. E szerint a kettős kapcsolat helyén omlott meg a Propenylláncz:



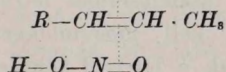
s a két vegyértékű $=\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ *Aethenyl* gyök hasadt le a lánczból. Valamelyik derivatuma alakjában kell a reakcióból kikerülő, sötét piros színű folyadékban rejlenie. A vegyi folyamat lefolyását pedig a következőkép lehet értelmezni. Az Amylnitrit és a Sósav egymásra hatása által Amylalkohol és Nitrosylchlorid keletkezik:¹⁾



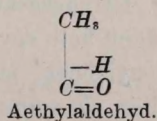
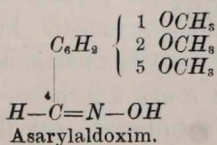
A Nitrosylchloridot a Sósavval a folyadékba került víz Sósavra és Salétromossavra bontja:¹⁾



s a Salétromossav oxydáció révén hasítja ketté a Propenyllánczot a következő schéma szerint:

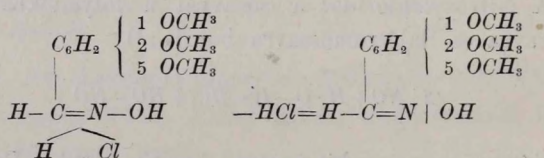


a mikor is a leváló Aethylidēnből *Aethylaldehyd*nek kell előállnia, az Asaron molekula fő feléből pedig: *Asarylaldoxim*nak:



¹⁾ E két folyamat az itt adott eredménnyel tényleg végrehajtható.

A reakcióból kikerülő folyadékban valóban sok Aldehyd van. Az Amylalkohol erős szaga sem képes azt elnyomni; s ha a folyadékot kissé távolabbra tartjuk s légáramot hajtunk felőle arcunkhoz, szinte fojtó az Aldehyde félreismerhetlenül jellemző szag. De óvatos lepárolással in corpore is elő lehet azt állítani s valamennyi az Aethylaldehyde jellemző reactiót a legnagyobb mértékben végrehajtani vele. Ezen lelet folytán s azon tények után, a melyekkel vizsgálataim folyamán azután találkoztam, a reakció főntebb vázolt lefolyását ma, a valósággal megegyezőnek kell hogy tartsam. Mert az Asaron molekula másik feléből e reakcióban keletkező test, valóban egy *Asarylaldoxim*, illetve, abban az alakban, amint a reakcióból közvetlenül kikerül az *Aldoxim sósavas sója*. Maga a szabad Aldoxim pedig az a kristályos test, mely a Sósavas aldoxim vízzel való elbontásakor keletkezik:



Mielőtt azonban az új Aldoxim természetére és tulajdonságaira vonatkozó észleléseimet leírnám, előbb egy más érdekes tünetenyről kell megemlékeznem, a melyet az Aldoxim savas sójának a leírttól némileg eltérő módon való előállítása alkalmával különösen feltűnő fokban észleltem.

Egyes vegyikésszítmények előállításakor már régebben észrevettem volt, hogy az előállított vegyület tulajdonságaira, az előállításához használt anyagok hatásba hozásának sorrendje határozott befolyást gyakorol. Ha például egy bizonyos *A* anyag létrehozására három, egymástól különböző *a*, *b*, és *c* anyagot kell egymással hatásba hoznunk, és ha ezen anyagok egyikének, mondjuk *a*-nak a természete olyan, hogy külön-külön *b* vagy *c*-vel érintkezve, vegyileg nem reagál, hanem csak akkor szenved vegyi megváltozást, ha mind a két *b* és *c* anyag hat egyidejűleg vagy egymásután reá s ilyen módon jön létre a három anyag egymásra

hatásából az új *A* vegyület, akkor ennek az eredményezett *A* vegyületnek a tulajdonságai bizonyos határozott különbségeket tüntetnek fel, a szerint, a milyen sorrendben hagytuk a *b* és *c*-t az *a*-ra behatni. Ezek a különbségek többé-kevésbé mélyre menő természettel bírnak s a vegyület színében, alakjában, egész küllemében, olvadási pontjában, oldhatóságában stb. nyilvánulnak, s bizonyos esetekben, mint azt utóbb tapasztaltam, még ezen testeknek más-különbön tökéletesen egyenlő összetételű származékaira is relative egyenlő fokban átöröklődnek, míg ellenben bizonyos befolyásoknak alávetve, hirtelen vagy idővel elenyésznek, kiegyenlítődnek s az eredetileg egymástól eltérő két *A* vegyület egy harmadik, de végleges, állandó tulajdonságú *A* vegyületbe megyen át.

Ez a feltűnő tünemény a Nitrosylchlorid reakciónak alá vetett *Asaron* mellett különösen kiváló mérvben nyilvánul. Mert ha e reakció végrehajtásánál úgy járunk el, hogy megváltoztatjuk a hatásba jövő ingredienziák sorrendjét, ha tehát az abszolút Alkoholban feloldott *Asaron*hoz előbb a számított mennyiségű s abszolút Alkohollal hígított Sósavat adjuk, és erre csepegtetjük be a megfelelő mennyiségű Amylnitritet, a művelet egyéb föltételeit máskülönbön szigorúan betartván, egy *vörös színű* testet nyerünk, mely Aetherrel való kellő megtisztítás és kétszeri átkristályosítás után jégeczetből, *téglavörös* prizmákat képez, a melyek a reflektált fényben pompás tűzvörös és kék fémfénnyel csillognak, a görcsöben teljesen egyneműeknek látszanak s a fényt sötét aranysárga színnel bocsátják át. Ez az új vegyület 161.—C°-on olvad. Analyzise bizonyítja, hogy az előbbi eljárással nyerttel ugyanazonos összetételű.

Elemzési adatok:

a) Szén és Hydrogén:

| | I. | II. |
|------------------------------|------------|------------|
| Elégetett anyag | 0.2268 gr. | 0.2350 gr. |
| Nyert CO ₂ | 0.4001 » | 0.4173 » |
| » H ₂ O | 0.1163 » | 0.1223 » |
| A szén %-a | 48.11 | 48.43 |
| A Hydrogén %-a | 5.69 | 5.78 |

b) *Chlór.*

1. Szénsavas natron-kálival és Salétrommal össze-
olvasztván 0.4125 gr. anyagot, nyertem 0.2441 gr. Chlórezüstöt
a miből számítódik 14.43% Cl.

2. 0.2936 gr. anyag vízzel lett elbontva, a kivált
Sósav neutralizálására kellett 11.95 köbc. $\frac{1}{10}$ normál NaOH,
a honnan számítódik 14.41% Cl.

c) *Nitrogén.*

1. Vas-chloriddal való oxydálás s a fölös Vas-chlorid
jodometrikus meghatározásával.

| | I. | II. |
|---|--------------|-------------|
| Oxydált anyag | 0.5072 gr. | 0.5176 gr. |
| Az oxidáláshoz felhasznált Vas- chlorid | 0.6801 gr. | 0.6896 gr. |
| A Nitrogén talált mennyisége | 0.029351 gr. | 0.02976 gr. |
| A Nitrogén %-a | 5.78 | 5.74. |

2. Vaschloriddal való oxidálás és a kivált Nitrogén
oxydul gazometrikus meghatározása.

| | |
|---|----------------------|
| Vett anyag | 0.4285 gr. |
| A nedvesen mért N_2O térfogata | 22.0 köbc. |
| Hőmérsék | 20.6° C. |
| Barometer | 736.3 $\frac{mm}{m}$ |
| 1 liter N_2O súlya | 1.974 gr-nak véve. |
| A N_2O redukált térfogata | 19.3 köbc. |
| Ennek megfelelő Nitrogén | 0.024245 gr. |
| A Nitrogén %-a | 5.66. |

Számítva.
 $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_3 \\ CH \cdot NOH \cdot HCl \end{array} \right.$
 Molekulasúly: 247.4
 képletre.

| | I. | II. | |
|----------|-------------|--------|--------|
| Szén | 48.11 | 48.43 | 48.50 |
| Hydrogén | 5.69 | 5.78 | 5.66 |
| Nitrogén | 5.74 (5.78) | 5.66 | 5.66 |
| Chlor | 14.43 | 14.41 | 14.31 |
| Oxygén | 26.03 | 25.72 | 25.87 |
| | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

Tehát a megváltozott sorrend az ingredienziák behatásában, az előbbivel ugyanazonos összetételű, de physikai tulajdonságaiban lényegesen eltérő vegyületet eredményezett. Különösen nagy a különbség a két sósavassó színében, de olvadási pontjuk is több, mint 2 fokkal különbözik. Eltérés tapasztalható jégezetben való olvadákonyságukban, valamint vízzel való elbonthatásukban is. A vörös vegyület észrevehetőleg nehezebben bontható el, mint a zöld s a belőle előálló szabad Aldoximnak mind nyers, mind többször átkristályosított állapotban más a színe, mint a zöldsóból előállítotté, s eltérés van olvadási pontjukban is. A vörössónak megfelelő Aldoxim színe valamivel világosabb és sárgás árnyalatú, míg a zöldsóból előállóé kissé szürkés-fehér, és igen halvány rózsaszín zöldes árnyalattal bír. Mindkettő gyöngyházfénnyel csillogó, nagy lemezekben kristályosodik. Többszörös átkristályosítás forró vízből, még csontszén igénybevétele mellett is, csak kevésé változtatja meg küllemüket. Igen nagy számú meghatározás, középértékben, a vörös sóból eredő Aldoxim olvadási pontjául $138^{\circ}6$ °C-ot adott, míg a zöldsóból származó $138^{\circ}1$ °C-on olvad.

Az eltérés az Asarylaldoxim sósavassóinak physikai tulajdonságaiban tehát átöröklődik a szabad Aldoximokra is, noha az ezek között főnforgó különbség már távolról sem oly nagy foku, mint az anyatesteiken észlelhető. A következőkben adom az Aldoximokra vonatkozó analytikai adatokat.

A) A vörössóból származó Aldoxim. (α)

a) Szén és Hydrogén.

| | I. | II. |
|-------------------------------|------------|------------|
| Elégetett anyag | 0.2209 gr. | 0.2207 gr. |
| Nyert CO_2 | 0.4585 » | 0.4594 » |
| » H_2O | 0.1233 » | 0.1244 » |
| <hr/> | | |
| Szén %-a | 56.60 | 56.77 |
| Hydrogén %-a | 6.20 | 6.26 |

b) Nitrogén.

Oxydáció Vaschloriddal stb. stb.:

| | |
|-------------------------------|------------|
| Oxidált anyag | 0.5126 gr. |
| Fölhasznált Vaschlorid | 0.8012 » |
| <hr/> | |
| Nitrogén %-a | 6.74 |

c) A molekula-súly meghatározása.

Az oldatok megfagyására vonatkozó törvény alapján, Beckmann készülékével történt. Oldószerül Urethánt használtam, melyben az Asarylaloximok s derivátjaik igen jól oldódnak. Az Urethán-oldatoknak megfelelő molekula-depressió Eykmann szerint 50.

Az Urethán megfagyása a Beckmann-féle

| | | |
|-------------------------------|--------|----------------------------|
| hőmérőnek | | 5.155 °-án következett be. |
| 1. Az oldat megfagyási pontja | | 3.645 °-on észleltetett. |
| 2. » | » | 2.260 °-on » |

midőn az Urethánban

| | |
|-----------|-------------------------|
| 1. 0.8122 | gr. anyag oldatott föl. |
| 2. 1.6028 | |

A kísérlethez lemért Urethán mennyisége volt 12.8745 gr.

Ezek szerint a depressió kitett:

| | |
|-----------|-------------|
| 1. | 1.510 °-ot, |
| 2. | 2.895 °-ot. |

Az ezen adatokból számított molekulasúly:

| | | |
|-----------|-----|-----------------|
| 1. | 209 | } középben 212. |
| 2. | 215 | |

B) A zöldsóból nyert Aldoxim (β).

a) A Nitrogén meghatározása

Vaschlorigdal való oxydatió útján:

| | | |
|------------------------|--------|------------|
| Oxidált anyag | | 0.5170 gr. |
| Fölhasznált Vaschlorig | | 0.8152 » |

Nitrogén %-a 6.8

b) A molekulasúly meghatározása

Úgy lett végrehajtva, mint az α Aldoximmal.

| | | |
|---|--------|---------|
| Az Urethán észlelt megszilárdulási pontja | | 5.235 ° |
| 1. Az oldat megszilárdulási pontja | | 4.860 ° |
| 2. » | » | 3.400 ° |

midőn

| | |
|--------------------------|---------------------------------------|
| 1. 0.5213 gr. Aldoxim és | |
| 2. 1.1252 » | lett földolva 14.5735 gr. Urethánban. |

A depressió e szerint:

| | | | | | |
|----|-----|-----|-----|-----|---------|
| 1. | ... | ... | ... | ... | 0.875 ° |
| 2. | ... | ... | ... | ... | 1.835 ° |

Mely adatokból a β Aldoxim molekula súlyául számíthatók:

| | | | | | |
|----|-----|-----|-----|-------|------------------|
| 1. | ... | ... | ... | 204.4 | } középben 207.4 |
| 2. | ... | ... | ... | 210.4 | |

| Aldoxim. | | | | C_6H_5 { $(OCH_3)_3$ $CH \cdot NOH$ |
|--------------|-------|---------|-------|--|
| α | | β | | M.-súly 211-re számíthatók: |
| I. | II. | | | |
| Szén | 56.60 | 56.77 | — | 56.87 |
| Hydrogén | 6.20 | 6.26 | — | 6.16 |
| Nitrogén | — | 6.74 | 6.80 | 6.64 |
| Oxygén | | 30.23 | | 30.33 |
| | | 100.00 | | 100.00 |
| Molekulasúly | | 212 | 207.4 | 211 |

Hasonló eredménynyel bonthatók el az Aldoximok sósavas sói Natronhydráttal vagy Ammoniakkal. A zöld sósavassó abszolút alkoholos oldatban lett száraz Ammoniakgázzal kezelve, az oldat besűrítve és belőle a Szalmiak sok Aetherrel kicsapva. A leszűrt és besűrített folyadék szilárd maradékát forró vízből kristályosítottam kétszer. Szén és Hydrogén tartalmát kétszer, a Nitrogén mennyiségét egyszer s azonkívül molekulasúlyát is meghatároztam. A Nátronlúggal készítettnek csak a Nitrogén tartalmát határoztam meg. A vörössóból Nátronlúggal nyert Aldoximnak szintén a Nitrogéntartalmát határoztam meg.

A) Adatok a zöld sósavassóból Ammónia gázzal nyert
Aldoxim összetételéről.

a) Szén és Hydrogén.

| | I. | II. |
|------------------------------|------------|------------|
| Elégetett anyag | 0.2195 gr. | 0.2249 gr. |
| Nyert CO_2 | 0.4582 » | 0.4663 » |
| » H_2O | 0.1302 » | 0.1282 » |
| A szén százalékos mennyisége | 56.92 | 56.54 |
| A Hydrogén » | 6.59 | 6.33 |

b) Nitrogén.

Eljárás mint az előbbi esetekben.

| | |
|---|-------------|
| Oxydált anyag | 0.3913 gr. |
| Az oxydáláshoz használt Fe_2Cl_6 | 0.59793 gr. |
| A Nitrogén %-a | 6.59 |

c) Molekulasúly meghatározása.

Oldószer: Urethán.

| | | | |
|------------------------------|---------|--------------------|-------------|
| Az Urethán megfagyási pontja | 5.220°; | vett mennyisége | 12.2132 gr. |
| 1. Az oldat » | 3.950°; | földreoldott anyag | 0.6528 » |
| 2. » » | 2.695°; | » » | 1.3246 » |

tehát a depressió:

| | |
|-----------|--------|
| 1. | 1.270° |
| 2. | 2.525° |

s a molekulasúly:

| | | |
|-----------|-------|------------------|
| 1. | 210.4 | } középben 212.5 |
| 2. | 214.7 | |

B) Adatok a zöld sósavassóból $\frac{1}{10}$ norm. Nátronlúggal nyert,
s vízből kétszer kristályosított Aldoxim összetételéről.

A Nitrogén mennyiségi meghatározása.

| | |
|---|------------|
| Oxidált anyag | 0.5117 gr. |
| Az oxidálásra fölhasznált Vaschlöríd | 0.8017 » |
| A Nitrogén %-a | 6.76. |

C) Adatok a vörös sósavas sóból $\frac{1}{10}$ norm. Nátronlúggal előállított, s vízből kétszer átkristályosított Aldoxim összetételéről.

A Nitrogén mennyiségi meghatározása.

| | | | | | | |
|--------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------------|
| Oxydált anyag | ... | ... | ... | ... | ... | 0.5041 gr. |
| Az oxydálásra fölhasznált Vaschlöríd | ... | ... | ... | ... | ... | 0.7869 » |

| | | | | | | |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|
| A Nitrogén százaléka | ... | ... | ... | ... | ... | 6.73. |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|

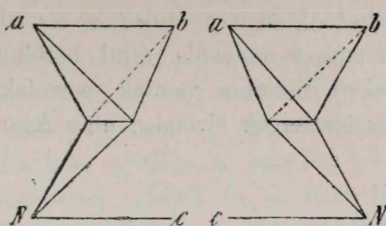
| | Aldoxim a zöld sóból, a vörös sóból Ná- tronlúggal elő- állítva. | | Aldoxim a zöld sóból Ammonia gázzal. | | $C_6H_5 \begin{cases} O(CH_3)_2 \\ CH \cdot NOH \end{cases}$ M.-súly 211-re számítva. |
|----------------|--|------|--|----------|---|
| | | | I. | II. | |
| Szén | — | — | 56.92 | — 56.54 | 56.87 |
| Hydrogén . . | — | — | 6.59 | — 6.33 | 6.16 |
| Nitrogén . . | 6.76 | 6.73 | 6.59 | | 6.64 |
| — — — | — | — | — | — — — | — — — |
| Oxygén . . . | — | — | 29.90 | — 30.54 | 30.33 |
| | | | 100.00 | — 100.00 | 100.00 |
| Molekulasúly | — | — | 212.5 | | 211. |

Érdekes jelenség, hogy a zöldsósavas sóból vízzel Nátronlúggal és Ammonióval előállított Aldoximok, a hasonló módon a vörössósavas sóból nyert Aldoximoktól színük árnyalatában, olvadási pontjukban határozottan különböznek, de még az egy és ugyanazon sóból, de különböző módon előállított Aldoximok sem egyeznek meg tökéletesen egymással. Nagyon hasonlók ugyan egymáshoz, és mégis észre lehet venni bizonyos eltéréseket a színben, a kristályok kiképződésében, csekély különbségeket az olvadási pontban, ha elő-

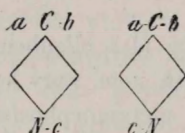
állításuknál mindjárt egészen egyformán járunk is el, egyenlő mennyiségű anyagot, oldószert véve, ugyanazon hőmérséken hajtva végre az elbontást s egyenlő edényekben, egyenlő mennyiségű vízből, ugyanazonos körülmények között kristályosítván át őket, úgy hogy különböző tényezőül csupán az elbontásra használt anyag (viz, Natronlúg vagy Ammoniak) szolgál. A nyert termények némi eltérése a tulajdonságokban tehát csak az utóbbiak hatására vezethető vissza. Tény azonban az, hogy sokszoros átkristályosítással, az ugyanazon sósavasságból származó Aldoximokon észlelt különbségek lassanként elenyészthetők, úgy, hogy végül semmiféle eltérés közöttük többé észre nem vehető. Igen sokszor ismételt átkristályosítás a különböző sósavasságból eredő Aldoximokat is mind közelebb hozza egymáshoz, de az egészen és mindenben teljes egybevágást ezek között, átkristályosítás útján, idáig elérnem még nem sikerült, noha a még főnforgó differentiák, szemben az eredetiekkel, nagyon csekélyek.

A két Aldoxim-seriesről eleintén azt tartottam, hogy a két *stereoisomér syn-* és *anti-* Asaryl-Aldoximokat, illetve azoknak bizonyos módosulatait képviselik.

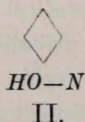
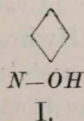
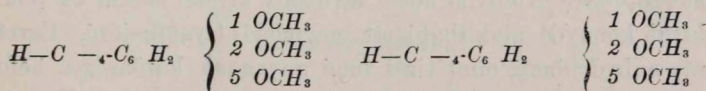
A szorosabb értelemben vett geometriai isoméria eseteiben, nem optikai isomériáról van szó, hanem egyéb fizikai, sőt kémiai tulajdonságoknak olykor igen jelentékeny eltéréseiben nyilvánuló tünetenyről, mely bizonyos, egyenlő strukturával bíró s egyenlő molekulasúlyú vegyületeken nyilvánul. A stereochemiának e tünetenyek megmagyarázására föllállított elmélete szerint, ilyen geometriai isoméria léphet föl például egy Szén-atomnak egy Nitrogén-atommal akként való egyesülésekor, ha a Nitrogén-atom a szén-atom két vegyértékét telíti. Egy ilyen atomcombináció két isomér vegyületnek képezheti a magját, ha az atomok fölmaradó három vegyértékét különböző gyökök telítik, a mennyiben ily maggal bíró molekulának ilyen esetben két, egymástól különböző térbeli konfigurációja lehet; e konfigurációk a következő perspektív rajzokban fejezhetők ki:



vagy egyszerűbben következő projectióikban:

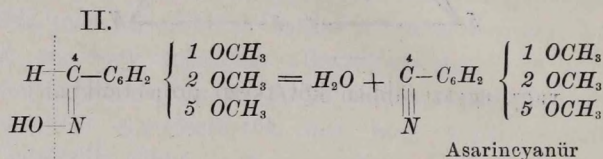


Az Aldoximokban kettős kapcsolatban van egy szén-atom egy Nitrogén atommal, a többi vegyértékeket három különböző gyök telíti, ennek folytán két configuráció lehetséges. Így az Azaron aldoxim molekulájának is az alábbi képekben kifejezett két configurációja képzelhető:



Az ilyen isomér vegyületekben a szén- és Nitrogén atom vegyértékeit telítő gyökök kölcsönös térbeli helyzete az egyik vegyületben másféle levén, mint a másikban, a chemiai viseletben különbségek támadhatnak. Bizonyos reakcióknak, a melyekbe ezen gyökök szereplőkül belévonatnak, különböző lefolyása lehet a két isomérnél. Így nevezetesen a mi az Aldoximokat illeti, megvárható, hogy vizet vonó anyagok behatására, az egyikből és pedig az Asaronaldoxi-

mokra vonatkozólag a II. schéma szerint szerkesztettből könnyen hasadhatnak le egy molekula víz elemei, a meny-nyiben ezen elemek a molekula által betöltött térnek egy-máshoz közelfekvő részeiben vannak; a molekula maradékából pedig a víz elemeinek elvonása után Asarincyanür jöhet létre:

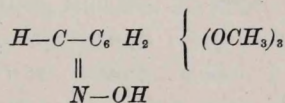


A másik molekula (I.) ellenben, a *H* és *OH* térbeli nagyobb távolsága miatt, nem, vagy legalább nem oly könnyen szenvedheti ezt a metamorphosist.

Az idáig e téren szerzett tapasztalat immár azt az eredményt adta, hogy számos Aldoxim csakugyan ilyen módon értelmezhető két isomérben létezik. A víz elemeinek elvonását célzó és hozzá hasonló reakciók, az ilyen térbeli isomérek megkülönböztetésére nyújtanak módot. *Hantzsch* zürichi tanárt és *Wernert* illeti az oroszlanrész ezeknek a viszonyoknak földerítése körül. Ők mutatták ki, hogy két stereoisomér Aldoxim közül az egyik kivétel nélkül és rendkívül könnyen alakítható át megfelelő Cyanür-jévé, Ecet-sav-anhydridnak, mint vizet vonó anyagnak, közönséges hőfokon való reáhatása által; míg a másiktól nem lesz Cyanür, hanem az Acetyl gyöknek ($\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$) a hydroxyl Hydrogén-atomjának helyére való belépése következtében, *acetylezett Aldoxim*. A Cyanüreket adó Aldoximokat *syn*, az isoméretket *anti* Aldoximoknak nevezték el. A két Aldoxim csak igen kivételesen bir egyenlő állandósággal. *Hantzsch* és *Werner* tanulmányaiból kitűnt, hogy a szén-atommal a Hydrogénen kívül összefüggő egyvegyértékű gyöknek anyagi természetete nagy befolyást gyakorol arra, hogy az Aldoximnak *syn* vagy *anti* configurációja jön-e létre. Ők mutatták ki, hogy bizonyos gyökök jelenlétében csak az egyik konfiguráció bir *stabilitással*, a másik pedig nem képezhető, vagy ha igen, akkor rendkívül *labilis* s a legenyhébb természetű

befolyásoknál, gyakran önönmagától is átmegy a stabilis configuratióba. Így a zsírsorozatbeli Aldoximok jóformán csak a *syn* configuratióban képesek létezni, ellenben az *aromás* Aldoximok átlag az *anti* alakulatban stabilisabbak.

Az a föltevés, hogy a vizsgálataim tárgyát tevő Asarylaldoximok két sorozata, a *syn* és az *anti*-Aldoxim módosulatokat képviseli, eleitől fogva nem birt ugyan sok valószínűséggel, mert e két sorozat tagjainak physikai tulajdonságai között távolról sem volt oly fokú különbség, a milyen az ide vágó eseteknek, ha nem is minden, de mégis nagyban túlnyomó számánál idáig észleltetett. Chemiai magatartásuknak megvizsgálása után, e föltevést tényleg el is kellett ejtenem. Ecetsavanhydrid hatásának kitéve ugyanis valamennyi modificatió, akár a vörös, akár a zöld sósavas sóból származott is, a legnagyobb könnyűséggel átalakul *acetylezett* derivatumává, *Cyanürre* egyik sem lesz. Ennek folytán az előállított Aldoximok mindegyike, egy és ugyanazon, még pedig az *anti*-Asarylaldoxim bizonyos módosulatának tekintendő:



Anti-Asarylaldoxim.

Az acetylezés reactiójának a lefolyásában azonban egy tény különösen figyelemre méltó. Valamennyi aldoxim modificatio, mely a zöld sósavas sónak különböző módon való elbontásából ered, egy és ugyanazon, 139.8 — C°-on olvadó, s a kissé sárgás árnyalatú-szürkés fehér, kristályos Acetyl-vegyet adja, s ugyancsak a vörös sósavas sóból származó Aldoximok is ugyanezen Acetyl-vegybe mennek át; különbség legalább az egyes Acetyl-vegyek között már alig észlelhető, legföljebb a színben van még valami igen csekély eltérés, a mennyiben a vörös sóból eredő acetylezett aldoximok szürkés-fehér színe inkább gyengén zöldes, mint sárgás árnyalatú. Olvadási pontjuk egy tized fokkal fekszik csak feljebb, 139.9°, az előbbiekéénél. Az Acetyl-vegyek forró

vizből lettek átkristályosítva s az analysis céljaira a kristályos, tiszta vegyek használva.

A szénsavas natrium elbontja az acetylezett vegyeket s a szabad Aldoximok állanak helyre. *Az ekképen nyert Aldoximok tulajdonságaikban teljesen meggyegyezők.*

Még nem volt annyi időm, hogy az acetylezett származékok teljes analysisét végrehajtsam. azonban meghatároztam egyelőre mégis kettőnek a molekula-súlyát, még pedig a vörös sósavas sónak vízzel való elbontásából eredő α -Aldoxim acetyl vegyét, és az ugyanily módon a zöld sóból nyert β -Aldoximét.

Az α -Aldoxim acetylezett vegyének molekula-súlya.

Oldószer: Urethan.

A tiszta Urethan megszilárdulási pontja : $4^{\circ}935^{\circ}$; mennyisége $11^{\circ}1954$ gr

| | | | | | |
|-------------|---|---|---|---------------------------------------|-----------------|
| 1. Az oldat | » | » | » | $3^{\circ}835^{\circ}$; felold. any. | $0^{\circ}6106$ |
| 2. | » | » | » | $2^{\circ}415^{\circ}$; » | $1^{\circ}4169$ |

Az észlelt depressió tehát:

| | | |
|----|--------|------------------------|
| 1. | | $1^{\circ}100^{\circ}$ |
| 2. | | $2^{\circ}520^{\circ}$ |

Az acetylezett Asaryl-aldoximra pedig számítottik.

s a molekula-súly:

| | | | | | | |
|----|--------|-----|-------------------|----------------|--------|------|
| 1. | | 248 | } középben | $249^{\circ}5$ | | 253. |
| 2. | | 251 | | | | |

A β -Aldoxim acetylezett származékának molekula-súlya.

A tiszta Urethan megfagyási pontja $5^{\circ}205^{\circ}$; vett mennyisége $12^{\circ}8598$ gr.

| | | | | |
|-------------|---|---|--|-----------------|
| 1. Az oldat | » | » | $4^{\circ}530^{\circ}$; feloldott anyag | $0^{\circ}4259$ |
| 2. » | » | » | $3^{\circ}200^{\circ}$; » | $1^{\circ}3238$ |

Az észlelt depressió:

| | | |
|----|--------|--------------------------|
| 1. | | $0^{\circ}675^{\circ}$; |
| 2. | | $2^{\circ}005^{\circ}$; |

innen a molekula-súly;

| | | | | | | |
|----|--------|-------|-------------------|-----|--------|------|
| 1. | | 245.4 | } középben | 251 | | 253. |
| 2. | | 256.7 | | | | |

Bromhydrogén-sav és Amylnitrit hatása az Asaronra.

Ha Sósav helyett, Alkoholhál higitott conc. Bromhydrogénsavat alkalmazunk, a reactió lefolyása olyan, mint az előző esetben leirt. Az Asarylaldoxim bromhydrogénsavas sója képződik. Az egymásra ható ingredienciák sorrendjének befolyása a termény tulajdonságaira, ez esetben is ép olyan szabályosan nyilvánul, mint a Sósav és Amylnitrit alkalmazásakor.

a) A megfelelő mennyiségű Amylnitrittel elegyített, abs. Alkoholban feloldott Asaron, jó hűtés és a számított mennyiségű Bromhydrogénsav becsepegtetése után, néhány óra múlva kezd Bromhydrogénsavas-aldoxim származéka alakjában, az edény falaira kristályosodni. A kiválás gyorsítható és tökéletesíthető sok Aether hozzáadásával, melyben a keletkezett só oldhatlan. A nyers, megszáritott terményt porrá törtem s mint a sósavas sót több ízben s addig vontam ki Aetherrel, a míg az utóbbi nyom hátrahagyása nélkül elpárologott. Ezután hideg jégeczetten lett kivonva s végre forró jégeczetben feloldva. Az eczetsavas oldat lehűlésekor a föloldott só legnagyobb része kikristályosodik. Ezt a részt még egy-kétszer hasonló módon kezeltem. A végül nyert kristályok hegyes prismákat képeznek, **sárgás-világos barna színűek**, barna bronzra emlékeztető pompás fényvel bírnak, irrízálók és $163^{\circ}7$ C°-on ömlenek meg. Forró jégeczetben aránylag könnyen oldhatók.

b) Az egészen hasonló módon, de előbb a Bromhydrogénsavval elegyített s azután az Amylnitrittel kezelt Asaron ellenben *tiszta világos vörös bronzszínű*, kitünően fénylő és irrízáló, s $161^{\circ}9$ C°-on megömlő prismákban adja az Aldoxim bromhydrogénsavas-sóját. Ez a só forró jégeczetben jóval nehezebben oldódik az előbbinél.

Mind a két só ugyanoly módon bomlik el, vízzel vagy lúggal kezeltetvén, mint a sósavas sók. Aldoximok keletkeznek, a melyek színben, oladási pontban s általában egész küllemükben oly fokú differentiákat mutatnak, mint a sósavassókból nyerhető Aldoximok. Itt meg kell jegyez-

nem azonban még egy tényt, észrevettem ugyanis, hogy a barna bromhidrogénsavas só előállításakor, a vörös sóból is előáll egy csekélyke mennyiség, míg ellenben a vörös só lúgjaiból a barnának nyomai sem voltak elkülöníthetők.

Azonosítás végett meghatároztam a Bromhidrogénsavas-sók vízzel való elbontásakor fölszabaduló Bromhidrogén-sav mennyiségét. Eredményeim a következők:

1. 0.4703 gr. a vörössóból hideg vízzel bontatott el. A só először föloldódik, igen könnyen, de oldata rögtön zavarossá lesz és *sárgás fehér, csillámló kristály lemezekben* kiválik a szabad Aldoxim. Az oldat neutralizálására fölhasználtam 16.2 köbc. $\frac{1}{10}$ norm. Nátronlúgot.

2. 0.5152 gr. a barna sóból hasonló módon kezeltetvén, szintén oldatba ment s azután kissé *barnás-fehér*, csillogó lemezekben ülepitette ki a szabad Aldoximot. Az oldat neutralizálására kellett 17.8 köbc. $\frac{1}{10}$ norm. Nátronlúg.

Ez oldatokból a vizsgálat alá vett sók alábbi Brom-tartalmát kapjuk:

A vörös sóban. A barna sóban. $C_6H_2 \begin{cases} O(CH_2)_3 \\ CH.NOH.HBr. \end{cases}$
Ms. 292-re
számítódik:

| | | | | | | | | | |
|------|-----|-----|-------|-----|-----|-------|-----|-----|-------|
| Br % | ... | ... | 27.55 | ... | ... | 27.64 | ... | ... | 27.40 |
|------|-----|-----|-------|-----|-----|-------|-----|-----|-------|

Kénsav és Amylnitrit hatása az Asaronra.

Kénsavval és Amylnitrittel az Asaronból, abs. alkoholos oldatban, az Aldoxim savas kénsavas sója nyerhető. A vegyi folyamatban résztvevő ingredienciák sorrendje ebben az esetben is döntő befolyást gyakorol a keletkező termék tulajdonságaira. A következő sorrend: Asaron, Kénsav és Amylnitrit — az előbbi esetekben leírt módon járván el az elegyítés, tisztítás és kristályosítás körül — egy 143° C-on olvadó, pompás *olajbogyó-zöld színű*, prismákban kristályosodó, savas kénsavas-Aldoximot ad, míg a fordított sorrend, azaz a Kénsav és Amylnitrit megcserélése, az előbbi sóhoz alakjára nézve hasonló, *de 146.6° C-on* olvadó s fényes *hagyma vörös színnel* bíró Aldoxim-sót eredményez.

A zöld só valamivel nehezebben oldódik jégeczetben, mint a vörös só.

Víz vagy lúg ezeket a sókat is igen könnyen elbontja s a szabad Aldoximok itt is quantitativ mennyiségben nyerhetők. Tüzetesen még ez ideig nem vizsgáltam meg. A zöld sóból, vízzel való elbontáskor keletkező Aldoxim olvadási pontját, vízből való egyszeri átkristályosítás után, 136° C-on fekvőnek találtam. A zöld sóból ezen elbontás alkalmával 0.2793 gr-ot mértem le s az oldat közömbösítésére $\frac{1}{10}$ norm. Nátrnolúgnak 18.15 köbc.-ét fordítottam.

Az elbontott zöld só 100 súlyrészére ennek folytán esik:

... .. 31.83s. r. Kénsav (H_2SO_4),
a mi jól egyezik a
 $C_6H_2 \begin{cases} (OCH_3)_3 \\ CH:NOH.H_2SO_4 \end{cases}$ formulára számított 31.72 Kénsav %-ával.
Ms. 309.

Mi lehet annak az oka, hogy a hatásba hozott anyagok sorrendje befolyást gyakorol a termény tulajdonságaira ?

Ha tekintettel vagyunk arra, hogy az Asarylaldoximok sósavas, bromhydrogénsavas és kénsavas sóinak csupán physikai tulajdonságaiban merülnek föl különbsézetek, míg chemiai tulajdonságaik megegyezők, először is arra a következtetésre jutunk, hogy ezeknek az eltéréseknek az oka nem kereshető a molekulák egymástól eltérő strukturájában, a mely okvetlenül jelentékeny különbségeket idézne elő a leirt vegyületek chemiai magatartásában is. Megegyezésben az e téren idáig szerzett tapasztalattal, az Asarylaldoximokra vonatkozólag fölvehetnők azt, hogy egymástól különböző physikai tulajdonságaiknak oka abban rejlik, hogy molekuláik térbeli configurációja egymástól bizonyos módon különbözik. Ez a különbözés azonban nem lehet olyan természetű és fokú, a minőt *Hantzsch* a *syn* és *anti*-Aldoximok configurációjában kifejez, mert ez utóbbi nem csak a physikai tulajdonságoknak, az esetünkben észlelteknél sokkal nagyobb fokú eltérését involválja, hanem igen jelentékeny,

határozott, chemiai differentiákat is. Az olyan mérvű különbségeket a physikai tulajdonságokban, a minőket itt megismerttettem, inkább okozhatná az egyes vegyületek molekuláinak egyensúlyi állapotában [fönnforgó, bizonyos, kisebb fokú differencia, például egyes atomok vagy atom-csoportok mozgásának, sebességének némi megváltozása, vagy a befutott pályának némileg más alakja vagy eltolódása, szóval a molekulák egyensúlyi állapotának bizonyos fokú és nemű perturbatiója. A molekula egyensúlyi állapotának megváltozását, vagy talán helyesebben: az intramolekuláris mozgás perturbatióját pedig olyan befolyások, a melyenekkel itt számolnunk kell, igenis előidézhetik.

Mert ha valamely, oldatban létező, tehát szabad mozgási képességgel bíró A testrendszer egy más, tőle különböző B testrendszer hatáskörébe jut, akkor még az esetben is, ha a két systema egymással szemben chemiailag indifferens, kell, hogy B -nek A -ra és viszont gyakorolt vonzási erejénél fogva, bizonyos hatás jöjjön létre, a mely az atomok kölcsönös helyzetében, mozgásában, pályáikban, egyensúlyi állapotukban bizonyos megváltozásokat, eltolódásokat, megzavarást fog előidézni. A perturbatio, a melyet az A testrendszerben a B rendszer előidéz, bizonyosan különbözni fog attól, melyet az A rendszerben, egy ismét másféle összetételű és tömegű C rendszer mechanikai hatása létrehozhat. Tegyük most fel, hogy A oly tulajdonságú, hogy B és C rendszerrel, ha mindakettő reáhat, chemiai átalakuláson mehet keresztül. Akkor alig vonható kétségbe az, hogy ezen átalakulás végterménye különben ugyanazonos összetétel és constitutio mellett, physikai tulajdonságaiban mégis bizonyos különbségeket tüntethet föl, a szerint, a mint elsőben a B rendszer vagy a C rendszer jut az A rendszer irányában hatásra. Mert az első esetben C talál a B által, ez utóbbi természetének és tömegének megfelelő mérvben megzavart A rendszerre, miglen a második esetben B hat a C rendszer által, az előbbtől eltérő fokban, eredeti egyensúlyi állapotában perturbált A rendszerre. Ennek folytán a létrejövő új molekula szükségképen más és más féle állapotban kerül ki a reactióból. *Két, egyenlő összetételű és*

strukturájú testrendszer keletkezhetik tehát, de a mely egymástól bizonyos fokban különböző geometriai konfigurációval, és ennek megfelelően, egymástól valószínűen némileg különböző energia-tartalommal bir. Mind a két testrendszer keletkezésének körülményeinél fogva, többé-kevésbé labilis egyensúlyi-állapotban van és ennek folytán azzal a tendenciával bir, hogy a közöttük fennforgó energia-különbözetnek kiegyenlítésével, abba a rendszerbe menjen át, a melynek geometriai konfigurációja, a rendszer stabilis egyensúlyi-állapotának felel meg. Lehetségesnek látszik továbbá, hogy ezen átmenet a stabilis egyensúlyi-állapotba, bizonyos behatások által, a melyek a labilis rendszereket például elegendő erős megrázkódtatásnak vetik alá, gyorsítható, sőt talán igen rövid idő alatt elő is idézhető.

A sósavas Asarylaldoximokra vonatkozó észleléseim immár teljes összhangban állanak a fentebbi hypothezis követelményeivel. Az egymástól eredetileg a legszembetűnőbb módon különböző zöld- és vörössósavas só, ha forró jégecztből való igen gyakori átkristályosításnak vettetik alá, lassanként elveszti megkülönböztető jellegét, hovatovább mindinkább közeledik színben, olvadási pontban, oldékonyságban egymáshoz. Különösen ki akarom emelni e mellett azt, hogy a forró jégecztel való kezelés, a mint azt az esetenként nyert kristályok chlortartalmának titrálással való, folyton ismételt meghatározása tanusította, az anyag összetételét legkevésbé sem változtatta meg; az a netaláni föltevés tehát, hogy a speciális szint és egyéb eltéréseket talán esetleg valami idegen, tisztátlanító anyag okozhatná teljesen kizártnak tekintendő. A forró jégecztből való gyakori átkristályosítás a molekulák erőszakos megrázkódtatása gyanánt fogható föl, a melynek eredménye a lassanként és fokozatosan bekövetkező stabilis állapot. A sósavas sók határozott vörös, illetve zöld színe mindinkább halványul és fokenként vöröses, illetve zöldesen fénylő, arany-sárga csillogásba megyen át, míg végül egy csaknem teljesen egyforma árnyalatú, fényes, arany-sárga szín áll elő.

Sőt a mi még érdekesebb, már a szétszórt világosság is képes e testeket halkan megváltoztatni. Ha több hónapon

át, bár légmentesen bezárt üvegben is, s teljesen száraz állapotban tartjuk őket, kétségtelen jeleit látjuk, habár lassú, de fokozatosan előrehaladó megváltozásuknak ugyanabban az irányban és eredménnyel, a melyet a kristályosítás rövid idő alatt elér.

Egészen hasonlók ezekhez a szabad Aldoximokon tett s már előbb leirt észleléseim. A gyakori föloldás és jecgázítás forró vízből elenyésztí közöttük is csaknem teljesen az eredetileg főnforgó, — habár a sósavas sókon észlelteknel kezdettől fogva már csekélyebb — differentiákat.

Mélyebbre ható chemiai megváltozásokat előidéző ágenssekkel, a végállapotba való terelés, szinte momentán eszközölhető. Így hat reájok az Eczetsavanhydrid, mely az összes Aldoxim módosulatokból oly acetylezett vegyeket képez, a melyeken physikai különbségek már alig, vagy egyáltalán nem constatálhatók. S az Eczetsavanhydridnél még erősebben, még tökéletesebb eredménnyel hat a Sósav. Oldjuk föl az Asarylalldoximok bármelyikét vizmentes Aetherben, vezessünk az oldatba száraz Sósavgázt s megkapjuk azonnal quantitativ mennyiségben Sósavassóját. *De ez nem zöld, vagy nem vörös többé, hanem mindenesetben fényes arany-sárga*, a sósavassóknak az az állapota, a mely minden valószínűséggel a molekula stabilis állapotának felel meg, s a mely állapot felé az eredetileg zöld és vörös színű só is törekszik.

Vázolt fölfogásom a leirt tünetmények okáról, ha netalán merésznek látszanék is, úgy hiszem, hogy bizonyos fokú plausibilitással mégis bir. De abban a szerencsés helyzetben is vagyok még, hogy magyarázatom elfogadható voltának támogatására még egy s véleményem szerint nyomós argumentumot vezethetek a sorompókba.

Értekezésem elején már említést tettem azokról a vizsgálatokról, a melyeket a nyolczvanas évek közepe táján Dr. Gáspár János akkori assistensemme az Asaronra vonatkozólag tettünk. Eredményeinket annak idején a »*Vegytani Lapok*«-ban tettük közzé. Többek között a *Hydroxyl amin-chlorhydrat* hatását is vizsgáltuk, az általunk előállított *Asarylaldehydre*, az *Asarylalldoxim* előállítása céljából.

Erről a dolgozatról a »*Vegytani Lapok*« két helyén számoltunk be. Szükségesnek látom, hogy e közlést ide szórul szóra átvegyem.

a) Hydroxylaminchlorhydrat behatása az A anyagra.¹⁾

A $C_{10}H_{12}O_4$ képletre számított, kétszeres mennyiségű Sósavas hydroxylamin tömény vizes oldatát elegyítettük az A_2) kristályok vizes oldatával és Szénsavasnatronnal közönyösítettük azt. Az oldat kissé fölmelegedett s lehülésénél sok fehér kristályos por vált ki belőle, mely Aetherben nem³⁾), vízben nehezen, Alkoholban könnyen oldódik, s ez utóbbiból átkristályosítható. Nyersen olvad 133° -nál, átjegyezítve Alkoholból 138° -nál. Dús reactiót ad Nitrogénre. Elemzésének eddigi eredményei:

A szén és Hydrogén mennyiségének meghatározásához.

I. Vett anyag 0.2035 gr.; ebből nyert CO_2 0.4251 gr. és H_2O 0.1215 gr

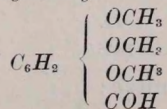
II. » » 0.2043 » ; « » » 0.4217 » » 0.1123 »

Százalékban:

| | I. | II. | középérték |
|----------|--------------|--------------|------------|
| C | 56.97 | 56.29 | 56.63 |
| H | 6.63 | 6.11 | 6.37 |

A Hydroxylammal nyert vegy conc. Sósav által sötét aranyárga porrá alakul át, mely nyers állapotban 155° -nál olvad, s Aetherben nem, Alkoholban pedig nehezen oldódik.

A második helyen⁴⁾) erre vonatkozólag a következő olvasható: »Legutóbbi közleményünkben (V. L. 1886. 145. l.) leirtunk egy testet, mely az Asaron oxydálásánál főmennyiségben keletkezik, mely 115° -C-nál olvad, selyemfényű, hosszú tűkben kristályosodik, $C_{10}H_{12}O_4$ összetétellel bír s vizsgálatunk alapján *Trioxymethyl benzaldehyd*:



¹⁾ Vegytani Lapok IV. 1886. p. 147 és 148.

²⁾ Az A anyag a $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ COH \end{array} \right\}_3$ formulájú *Asaryl-aldehyd* (Trimethoxybenzaldehyd).

³⁾ Ez tévedés, mert ez a vegyület eléggé jól oldódik Aetherben is.

⁴⁾ Vegytani Lapok V. 1887. pg. 65. és 66.

Ezen Aldehydból Hydroxylamin behatására könnyen nyerhető egy Aldoxim. Az Aldoxim elemzésénél nyert értékek, a szén és Hydrogén százalékos mennyiségére nézve, már az említett közleményben foglalvák. Azóta a Nitrogén mennyiségét is meghatároztuk a *Kjeldahl-féle* eljárással; az oxidátiónál Rézgáliczot és czukrot is használtunk.

Vett Aldoxim 0.4675 gr.

Az elnyelő készülékben volt 50 köbc. $\frac{1}{3}$ -ad normál Kénsav, a retitrálásnál 43.2 köbc. $\frac{1}{3}$ -ad norm. Ammoniak használtatott fel, tehát az Aldoximból fejlett Ammoniak megkötésére kellett 6.8 köbc. $\frac{1}{3}$ -ad norm. Kénsav. 1 köbc. $\frac{1}{3}$ norm. Kénsavnak megfelel = $\frac{0.014}{3} = 0.004667$ gr. Nitrogén, a honnan

talált

Az Aldoximra:

$C_{10}H_{13}NO_4$ -re számított,

Nitrogén % 6.79 6.63.

Trimethoxybenzaldoxim chlorhydrat.

Az Aldoxim könnyen egyesül Sósavval. Legjobb az alkoholos oldatba¹⁾ Sósavgázt vezetni. Sötét arany-sárga tüket képez, Op. 154° C. Vizben e só teljes bomlással oldódik s a vizes oldatból megint a szabad Aldoxim kristályosodik. Meghatároztuk a Sósav mennyiségét, mely a Sósavas aldoxim fölbomlásánál szabaddá lesz.

I. Vizben föloldott 0.2409 gr. Sósavas aldoxim telítésére fölhasználtatott 9.8 köbc. $\frac{1}{10}$ -ed normál Ammoniak;

II. Vizben föloldott 0.3340 gr. Sósavas aldoxim telítésére 13.6 köbc. $\frac{1}{10}$ -ed norm. Ammoniak.

$C_{10}H_{13}NO_4 \cdot HCl$

képletre számított:

Talált.

I.

II.

HCl % 14.80 14.85 14.74

Vagy Chlorra számítva:

I.

II.

Cl % 14.39 14.44 14.31

¹⁾ Czelirányosabbnak találtam most az Aethert; a nyereség nagyobb és a só igen tiszta.

Kétségbe vonhatlan tehát, hogy a Nitrosylchlorid reakció útján nyert Aldoxim modificatiókból aetheres oldatban Sósavgázzal nyert, s jégezetből való átkristályosítás után $155^{\circ}5^0$ C-on olvadó, aranysárga sósavassók ugyanazonosak az általunk régebben, a szokott módon előállított Asarylalldoxim aranysárga sósavassójával. Ez utóbbit azóta a közönséges módon az Aldehydből nyert Asarylalldoximmal ismételtelen előállítottam, egészen úgy járván el, mint a zöld és piros sósavas sókból eredő Asarylalldoximok aranysárga sósavas sóinak előállításánál. Olvadási pontját $155^{\circ}4^0$ C-on fekvőnek találtam. Maga pedig ez a normális Aldoxim, vízből kristályosított állapotban, nagy fehérszínű, gyöngyházfényű leveleket alkot, a melyek 138^0 C-on ömlenek meg.

A normális Aldoxim molekulasúlyát már szintén régebben határoztuk meg.¹⁾

Oldószerül akkor jégezetet használtunk, mely $16^{\circ}3^0$ C-on ömlött meg.

A jégezet mennyisége volt - 100 gr.

A föloldott Aldoxim $1^{\circ}082$ »

Az észlelt depressió $0^{\circ}200^0$ C.

Ez adatokból a molekula súlya 210.9 -nek adódik ki, míg a számított: 211 -et tesz.

Ujabbán, összehasonlíthatás kedvéért, előállítottam a normális Aldoxim Acetylvegyét is s molekulasúlyának meghatározásakor a következő értékeket kaptam:

Oldószer Urethán.

A tiszta Urethan megszilárd. pontja $5^{\circ}21^0$; vett mennyis. $15^{\circ}5654$ gr.

1. Az oldat » » $4^{\circ}547^0$; fölöl. Aldoxim $0^{\circ}5073$ »

2. » » » $3^{\circ}800^0$; » » $1^{\circ}0829$ »

Tehát a depressió:

1.) $0^{\circ}663^0$ C

2.) $1^{\circ}410^0$ C

s innen a molekulasúly:

Az acetylezett-Aldoximra
számítódik:

| | | | | | | |
|----|-----|-----|-----|-----|----------------|---|
| 1. | ... | ... | ... | ... | $245^{\circ}8$ | } középben $246^{\circ}3$ 253 |
| 2. | ... | ... | ... | ... | $246^{\circ}7$ | |

¹⁾ Vegytani Lapok, 1888. VI. p. 11.

Az előadott tények alapján joggal vélem azt állithatni, hogy az Asaronból a Nitrosylchlorid reactionban képződő vörös és zöld sók, a normalis aranysárga színű Sósavas-Asarylalldoxim labilis egyensúlyi állapotban levő molekuláiból állanak. Valószínű, hogy ezen vegyületek energia-tartalmának meghatározása olyan eredményeket fogna adni, a melyek nézetem helyességét bizonyítanák. Én magam, megfelelő segédeszközök hiányában, ily irányú tanulmányokat nem vihettek keresztül, de az e célra szükséges anyagokat a legnagyobb készséggel bocsátanám az e kérdés iránt esetleg érdeklődő szaktárs urak rendelkezésére.

Részint a fönntebbiekben előadott tárggyammal szoros kapcsolatban lévő, részben pedig a Nitrosylchlorid reactionra vonatkozó néhány észlelésről akarok még e helyt röviden megemlékezni.

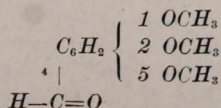
1. Nem rég előállítottam a normális Asarylalldoxim kénsavas sóját is, hogy a Nitrosylsulfat reactionban nyertekkel egybeazonlithassam. A jégecetből kristályosított só *világos, zöldes-sárga* prizmákat képez, a melyek 144° -on ömlenek meg. Ez is tehát lényegesen különbözik, főleg színére nézve, a Nitrosylsulfat reactionnal nyert s az 50-dik lapon leirt *olajbogyózöld* és *hagymavörös*, kénsavas Asarylalldoximsóktól, s olvadási pontja a két sóé közé esik.

2. Hogy az egymásra ható anyagok sorrendjének befolyását az eredményezett termény tulajdonságaira más esetekben is megismerjem, tanulmányom egyik tárgyává szándékom tenni a Nitrosylchlorid reactionnak lefolyását az Asaronnal rokon azon testek mellett, a melyek a szabályos Nitrosylchloridokat adják. Idáig csupán a már *Tönnies*¹⁾ által leirt *Anetholnitrosochloridot* állítottam elő kétféle módon. A sorrend befolyása ez esetben is kitűnt, a mennyiben *tiszta fehér színű, 106.8° C-on* olvadó vegyületet nyerünk, ha az Anethol alkoholos oldatába először Amylnitritet adunk s ezután csepegtetjük belé a Sósavat, míg ellenben a megcserélt sorrend betartásával *sárgás-fehér* test áll elő, mely

108°-on olvad. Igaz, hogy ebben a reakcióban az Anetholból két struktúr-isomér vegyület keletkezhetik, a melyeknek mindegyike négy-négy optikailag isomér módosulatban léphetne föl, hanem ezen körülmény itt, a sorrend befolyásának kérdésénél, úgy tartom, nem birhat jelentőséggel.

3. A Nitrosylchlorid reakció lefolyásának tanulmányozását az Asaronnal rokon testeken még abból a czélból is tűztem volt ki vizsgálatom tárgyává, hogy a mennyire lehető, fölvilágosítást nyerjek az ok felől, a mely miatt e reakció az Azaronra vonatkozólag nem normális lefolyású. Az e vizsgálatban elért eredményeket már a 26—29-ik lapon soroltam elő. Az ott foglalt összeállításból kitünik, hogy az Asaronnal rokon mindazon vegyületek, mint az *Anethol*, *iso-Eugenol*, *iso-Aethyleugenol*, *iso-Safrol*, a melyekben az alapvázukat képező Benzol-gyűrűn két vagy három Hydrogénatom *OH*, vagy *OCH₃* és *CH=CH-CH₃* gyökökkel van helyettesítve, a Nitrosylchlorid reakcióban magokat szabályosan viselik. Az Asaronban a gyűrűn ellenben a helyettesítők száma négyre emelkedik s az *Asaron* képezi az első kivételt, az első vegyületet, melyből szabályos Nitroschlorid már nem képezhető. Ugyancsak ilyen magatartású az *Isoapiol* is, melynek molekulája a gyűrűn öt helyettesítő gyököt tartalmaz. Ugy látszik tehát, hogy a Hydrogént helyettesítő gyökök száma tényezőként szerepel a Nitrosylchlorid reakció szabályos vagy szabályellenes lefolyásában.

4. A Nitrosylchlorid reakció, megfelelő módosítással végrehajtva, az Asarylalldoximok előállításán kívül még egyéb czélra is értékesíthető. Ha Amylnitrit helyett *Aethylnitritet* — *C₂H₅ONO* — alkalmazunk, igen óvatos, lassú elegyítés és sózott jéggel való gondos hűtés szükséges, hogy a sósavas Aldoximokat megkapjuk. Ellenkező esetben mélyebbre menő oxydatió következik be, mely a folyadék felforrásának tüneményét idézi elő, s tömegesen válik ki belőle, csaknem tiszta állapotban, az oxydatió terménye, az *Asarylaldehyd*:



Ez a legjobb eljárás az Asarylaldehyd előállítására. A míg a közönséges módon, — az Asaront lúgos oldatban, Szénsav áramban, Felmangánsavaskálival oxydálván — legjobb esetben 30—35%-nyi nyereményt kaptunk, addig ez úton abból átlag 50 %-nyi nyerhető. A régi eljárás hozzá igen körülményes, 10—20 gr. Aldehyd előállítására napokat vesz számba, s óriási folyadék-quantumokkal kell dolgozni, míg ez az új oly gyorsan vezet célhoz, hogy 1—2 óra alatt akár 100 gr. Aldehyd előállitható, mely gyengén lúgos vizből való egyszeri kristályosítás után vegyileg tiszta. A *Trimethoxybenzoë-savnak* még nyoma sem keletkezik e reakcióban.

geographica.) *Dr. Borbás Vinczétől.* — VII. A szénkönyvek égése chlorgázban *P. Kiss Károlytól.* — VIII. Adatok a növények, különösen az Euphorbiceae tejnedvének ismeretéhez. (Két táblával.) *Dietz Sándortól.* — IX. Helyreigazító észrevételek Jendrassik Jenő ur »Helyreigazító« etc. »Észrevételeire«. *Thanhoffer Lajostól.* — X. Adatok a Cestodák ismeretéhez, a Solenophorus Megaloccephaluson megjejtett vizsgálatok alapján. (Tizenhét ábrával.) A heidelbergi egyetem állattani intézetéből. *Dr. Roboz Zoltántól.*

Tizenharmadik kötet. 1883.

I. A Clavulina Szabói-rétegek, az Euganeák és a tengeri Alpok területén, — és a krétakorú »Scaglia« az Euganeákban. (Négy táblával.) *Hantken Miksától.* — II. Az Eremocoris-fajok magánrajza. (Két táblával.) *Horváth Gézától.* — III. A modern zoologia szempontjai s céljai. (Székf.) *Kriesch Jánostól.* — IV. A rovarok dimorphismusáról. (Egy tábla rajzzal.) (Székf.) *Horváth Gézától.* — V. A parádi timsós, Ilonavölgyi timsós és a Clarisse-forrás vizének vegyelemzése. *Dr. Lengyel Bélától.* — VI. A Sibrai (Sivabrada) fürdő ásványvizének vegyelemzése. *Scherfel V. Auréltól.* — VII. Dolgozatok a k. m. tud. egyetem élettani intézetéből. (III. füz.) Közli: Jendrassik Jenő. 1. A folyadékok áramlása hajszálcsövekben. (Öt ábrával.) 2. Adatok a fehérnyeladatok átszivárgásához. *Dr. Regézi Nagy Imréltől.* — VIII. Új vagy kevésbé ismert hasgombák. *Gasteromycetes novi vel minus cogniti.* (Öt táblával.) *Kalchbrenner Károlytól.* — IX. Az állatország rendszeres osztályozása, különös tekintettel az újabb állattani rendszerekre. (Egy tábla rajzzal.) (Székf.) *Dr. Margó Tivaltól.* — X. A czemétei ásványviz vegytani elemzése. *Scherfel V. Auréltól.* — XI. Hymenoptera nova Europaea et exotica. Európai és másföldi új Hártyaröpök. *Mocsáry Sándortól.* — XII. Hunyadmegye ásványvizei. *Dr. Hankó Vilmostól.* — XIII. Vizsgálatok a lőcsei m. k. főrealtanoda vegytani intézetéből. *Dr. Steiner Antaltól.* — XIV. A petroleum lobbanási pontja meghatározásának egy új módszere. *Liebermann Leótol.* — XV. Adatok a Cilioflagelláták ismeretéhez. (Végkéntani tanulmány. Egy rajz lappal.) *Dr. Daday Jenőtől.*

Tizennegyedik kötet. 1884.

I. Egy tömegesen tenyésző légyfaj az Alsó-Duna mellékéről. (Thalassomia congregata.) (Három tábla rajzzal.) *Dr. Tömösváry Ödöntől.* — II. A lakásviszonyok befolyása a cholera és typhus elterjedésére. *Dr. Fodor Józseftől.* — III. A csigolyaközötti dűzők és idegyökerek fejlődéséről. (Két tábla rajzzal.) *Dr. Onodi A. D-től.* — IV. A keleti Kárpátok geológiai viszonyai. (Két szelvénynyel.) *Dr. Primics Györgytől.* — V. A külső hőmérsék befolyása a csecsemők szervezetére. *Dr. Eöss Gyulától.* — VI. Új adatok a Buda-nagykovácsi hegység és az esztergomi vidék föld- és őslénytani ismeretéhez. *Dr. Hantken Miksától.* — VII. A folyami rák zöld mirigyének boncz-, szövét- és élettana. (Két táblával.) *Szigethy Károlytól.* — VIII. Tanulmány a Najadeák szövettanából. (Négy táblával.) *Ifj. Apáthy Istvántól.* — IX. Az associált szemmozgások idegmechanismusáról. III. közlemény. (Egy fametszettel, hat táblázattal s egy színes kórajzzal.) *Dr. Högyes Endréltől.* (Székf.)

Tizenötödik kötet. 1885. (1–19.)

I. Ásványelemzési közlemények. *Loczka Józseftől.* — II. Gróf Széchenyi Béla közép-ázsiai expedíciójának növényteni eredményeiről. (Székf.) *Kanitz Ágostól.* — III. Selmeczi geológiai viszonyainak előzetes ismertetése. *Dr. Szabó Józseftől.* — IV. A tátrafüredi Hygiea-forrás vegyelemzése. *Scherfel V. Auréltól.* — V. A koronahegyi fürdő (Smerdzonka) kénesvizének vegyelemzése. *Scherfel V. Auréltól.* — VI. A Beregmegyében levő bilásoviczi Irma-forrás ásványvizének vegyelemzése. *Nendtvich Károlytól.* — VII. A szliácsi források chemiai elemzése. (Székfoglaló.) *Than Károlytól.* — VIII. A bártfai fürdő ásványvizeinek chemiai elemzése. *Dr. Ossikovszky Józseftől.* — IX. A vámfalusi és túrvékonyi ásványvizek vegyelemzése. *Nendtvich Károlytól.* — X. Bacteriumok az élő állatok vérében. *Fodor Józseftől.* — XI. Magyarország ásványvizei. *Nendtvich Károlytól.* — XII. Vizsgálatok újszülött gyermekek rendes hőmérséki viszonyaira vonatkozólag. *Eross Gyulától.* — XIII. A szemleence fejlődésének első mozzanatairól a gerinceknél. *Korányi Sándortól.* — XIV. Dolgozatok a kir. m. tud. egyetem élettani intézetéből. (IV. füz.) Közli: Jendrassik Jenő. 1. Észrevételek az osmosis elméletéhez. Nagy Imréltől. 2. Az izommagvakról. *Rothman Arminától.* — XV. Dolgozatok a k. m. tud. egyetem élettani intézetéből. (V. füz.) Közli: Jendrassik Jenő. 1. A sima izomzat gyarapodása és pótlódása. Ifj. Apáthy

Istvántól. 2. Adatok a gerinczagi dűczok ismeretéhez, a békán tett vizsgálatai alapján. *Lenhossék Mihálytól.* — XVI. Progén koponyák. *Dr. Lenhossék Józseftől.* — XVII. Magyarország erdőségei. *Bédo Albertől.* — XVIII. A palaearktikus övben élő terrikolának revisiója és elterjedése. *Órley Lászlótól.* — XIX. Az együttérző idegrendszer fejlődése. *Ónodi A. D-től.*

Tizenhatodik kötet. 1886.

I. Adatok a pókok boncz- és fejlődéstanához, különös tekintettel a végtagokra. *Lendl Adolftól.* — II. Közlemények az állatorvosi élettani intézetekből. II. Eszközök és vizsgálatok. *Thanhoffer Lajostól.* — III. Újabb kísérletek erekre fecszkendezett bacteriumokkal. *Fodor Józseftől.* — IV. Adatok a Gregarinák ismeretéhez. *Roboz Zoltántól.* — V. Ritkább bonczani rendellenességek. Egy táblával. *Lenhossék Mihálytól.* — VI. A magyarországi Obsidiánok, különös tekintettel geológiai viszonyaikra. *Szádeczky Gyulától.* — VII. Új adatok Erdély denevér-faunájának ismeretéhez. *Dr. Daday Jenőtől.*

Tizenhetedik kötet. 1887.

I. Göd környéke forrásainak geológiai s hidrográfiai viszonyai. Egy térkép és 5 fiametszettel. *Szabó Józseftől.* — II. A Sparganium T. és Typha T. virág és termés fejlődése. 8 tábla rajzzal. *Dietz Sándortól.* — III. A brassói hegység földtani szervezeteről és talajvíz viszonyairól. *Koch Antaltól.* — IV. A vérnek bakterium ölt képességéről. *Fodor Józseftől.* — V. Dolgozatok a k. m. tud. egyetem élettani intézetéből. (VI. füzet.) *Regéczy Nagy Imrétől.* — VI. A növények talajálló irányainak okairól. *Dietz Sándortól.*

Tizennyolczadik kötet. 1888.

I. A környezet hatása a hőmérőkre. *Hegyfoky Kabostól.* — II. A pókok, különösen a kerekhalós pókok természetes osztályozásának kísérlete. *Lendl Adolftól.* — III. A XIX. század physikai kutatásának mozgató eszméiről. *Heller Ágosttól.* — IV. Kórodai adatok a fertőző betegségek ismeretéhez. *Korányi Frigyesstől.* — V. A veszettség gyógyításáról. *Dr. Hugyes Endre* lev. tagtól. — VI. Kísérleti adatok a Porret-féle izomtűnemény jelentőségének kérdéséhez. *Regéczy Nagy Imrétől.*

Tizenkilenczedik kötet. 1889.

I. Az erdélyi havasok az Olt szorostól a Vaskapuig. *Inkey Bélától.* — II. A kiskartali csillagvizsgálóról. *Kövesligeti Radótl.* — III. A piócafélek külső alaktanáról. 27 ábrával. *Apáthy Istvántól.* — IV. A modern növénytan törekvései. *Klein Gyulától.* — V. A zivatarokról. *Hegyfoky Kabostól.* — VI. A gerinczvelői idegek hátulsó gyökereiről. *Dr. Lenhossék Mihálytól.* — VII. A nápolyi öböl Rotatorái. *Dr. Daday Jenő* lev. tagtól. — VIII. Az idegrendszer szöveti elváltozásai a veszettségnél. *Schaffer Károlytól.* — IX. Adatok a veleszületett szívhajok tanához. *Preisz Hugótól.* — X. Kísérleti adatok a gége hűdéseinek tanához. *Ónodi Adolftól.*

Huszadik kötet. 1890.

I. Kísérleti adatok az akkumulátorok működéséhez. (I—V. táblázattal.) *Dr. Schenek Istvántól.* (Székfoglaló.) — II. Az ásványvizeknek chemiai constitútiójáról és összehasonlításáról. *Thán Károlytól.* — III. Az enyv mint tápanyag. *Klug Nándortól.* (Székf.) — IV. A hangáttétellel előidézett hangidomokról. kifesztett rezgő hártályokon és üveglemezeken. *Antolik Károlytól.*

Huszonedgedik kötet. 1891.

I. Vizsgálatok az izomrágás lefolyásának különböző behatásokra beálló módosulatairól. A Jendrassik összehúzóási elméletének alapján. *Regéczy Nagy Imrétől.* — II. Spektrál fotografiai tanulmányok. *Gothard Jenőtől.* (Székfoglaló.) — III. A Vorticellinák rugalmas és összehúzózó elemei. (I—III. táblával.) *Dr. Entz Géztől.* (Székfoglaló.) — IV. Adatok a Pyroxen csoport egyes ásványainak pontosabb ismeretéhez. (1—24. tábla kristályrajzzal.) *Schmidt Sándortól.* (Székf.)

Huszonkettedik kötet. 1892.

I. Újabb vizsgálatok az izmok szerkezetéről. Egy táblával. *Thanhoffer Lajostól.* — II. Újabb adatok az újszülöttek haematológiájához, különös tekintettel a köldökzsinór lekötesi idejére. *Dr. Schiff Ernőtől.* — III. A szembogár-azúkitőnek kiszabadítása (Sphincterolysis anterior). *Schulek Vilmostól.* (Székf.) — IV. Adatok a virág szaporodó szerveinek rendellenes szerkezetéhez. Hét táblával. *Ifj. Schiberszky Károlytól.* — V. Egy érzéki megtévedés magyarázata. *Dr. Szili Adolftól.* — VI. Adatok az első életnapok folyamán elválasztott vizet quantitativ-chemiai összetételéhez. *Dr. Schiff Ernőtől.*